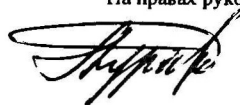


0-785213

На правах рукописи



**БУРАВЦЕВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ**

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИЗШИХ ФТОР-  
И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ И ОЛЕФИНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.04– физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в лаборатории плазмохимии и физико-химии импульсных процессов  
Учреждения Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Института  
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

чл. - корр. РАН, д.х.н. (ИСМАН)  
Азатын Вилен Вагаршевич

д.х.н., профессор (ИНХС РАН)  
Зайкин Владимир Георгиевич

д.х.н., профессор (МИТХТ)  
Флид Виталий Рафаилович

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:** Учреждение Российской академии наук  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится «15 декабря» 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного  
совета Д 002.250.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук  
при Учреждении Российской академии наук Институте элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан “ ” \_\_\_\_\_ 2010 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000681078

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Ларина Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Физические и химические свойства низших фтор- и хлорзамещенных алканов определяют возможность использования их в качестве хладагентов, не разрушающих озоновый слой Земли. Для научно обоснованного выбора озонобезопасных хладонов, пригодных для длительной эксплуатации в реальных условиях холодильных установок, необходимо исследование их термической и термоокислительной стабильности, изучение которой относится к области физической химии элементоорганических соединений и является одним из важных вопросов, исследованных в диссертации.

Обычно при пиролизе и оксипиролизе фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов газообразные реагенты нагревают через горячие стенки, и гетерогенные стадии инициирования и обрыва цепи на поверхности могут определять кинетику и радикально-цепной механизм процессов в реакционном объеме. Поэтому исследование механизма пиролиза этих соединений в строго гомогенных условиях с прямой экспериментальной регистрацией короткоживущих интермедиатов является актуальной задачей.

В технологии получения фтор- и хлорзамещенных мономеров для полимеров и каучуков широко используются термические газофазные реакции дегидрогалогенирования не полностью замещенных фтор- и хлорзамещенных алканов. В литературе рассмотрены три механизма этих реакций: радикально-цепной, согласованный и двухстадийный с участием синглетных фтор- и хлорзамещенных карбенов, вклад каждого из которых в общую конверсию не достаточно изучен. Поэтому актуальным вопросом, исследованным в диссертации, является определение роли этих механизмов в гомогенном пиролизе не полностью замещенных фтор- и хлорсодержащих этанов.

Образование побочных продуктов пиролиза этих алканов в литературе обычно объясняли на основе представлений о радикально-цепном механизме их образования. Однако в последнее десятилетие появились трактовки механизма их появления с участием фтор- и хлорзамещенных синглетных карбенов в запрещенных по симметрии реакциях: димеризации, 1,2-сдвигов заместителей во фтор- и хлорзамещенных алкилкарбенах, 1+2 циклоприсоединения и внедрения в  $\sigma$ -связи реагентов и первичных продуктов. Поэтому следующим актуальным вопросом, исследованным в диссертации, является изучение роли синглетных карбенов в механизме образования не только основных, но и побочных продуктов газофазного пиролиза фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов в условиях отсутствия гетерогенных стадий инициирования и развития радикально-цепных процессов.

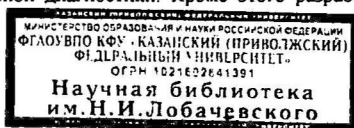
Известно, что в газофазных пиролитических превращениях фтор- и хлорзамещенных олефинов протекают запрещенные по симметрии мономолекулярные реакции *цис-транс-*

изомеризации с энергетическим барьером, равным энергии  $\pi$ -связи, и распада  $C=C$  связи на два синглетных карбена в основном синглетном состоянии, а также бимолекулярные реакции 1+2- и 2+2-циклодимеризации с энергетическими барьерами, существенно меньшими энергии  $\pi$ -связи. Существующие в литературе физико-химические теоретические представления о механизме протекания процессов, запрещенных по симметрии, предполагают роль эффектов Яна-Теллера, при которых из-за конфигурационных взаимодействий самопроизвольно понижается симметрия на ППЭ основного электронного состояния. Поэтому не менее важным вопросом, исследованным в диссертации, является экспериментальное и теоретическое изучение роли эффектов Яна-Теллера в механизме реакций, запрещенных по симметрии.

В литературе существует представление, что первичной газофазной стадией раскрытия напряженных малых углеродных циклов является образование бирадикальных интермедиатов. Однако до сих пор не удавалось экспериментально зарегистрировать бирадикальные структуры непосредственно в зоне газофазного пиролиза. Поэтому спектральная регистрация кинетики появления и гибели бирадикальных структур в зоне пиролиза перфторированных трехчленных и четырехчленных углеродных и эпоксициклов является актуальной.

Актуальность представленных в работе результатов неэмпирических квантово-химических расчетов состоит в том, что они позволили определить относительные энергии и структуры ядерных конфигураций, поглощающих свет, а также переходных состояний на пути исследуемых реакций, теоретически обосновывая трактовку механизма термических газофазных превращений, основанную на экспериментальных кинетических данных.

**Цель и основные задачи работы.** Экспериментальное исследование кинетики и детального механизма термических превращений низших фтор- и хлорсодержащих алканов и олефинов в газовой фазе. Для достижения этой цели кроме задач, уже известных при экспериментальном исследовании кинетики и механизма газофазных термических реакций, потребовалось решить достаточно сложную задачу о роли эффектов Яна-Теллера в механизме реакций, запрещенных по симметрии. Необходимо было экспериментальными методами показать, что в диапазоне предпиролизных температур, при которых еще не регистрируются ни короткоживущие интермедиаты, ни стабильные продукты пиролиза, спонтанно образуются молекулярные структуры, изомерные исходным реагентам, но с более низкой симметрией. Решение такой задачи потребовало разработки новых экспериментальных методик, обеспечивающих строго гомогенные условия протекания реакций и достаточно высокие концентрации короткоживущих молекулярных структур для их спектральной диагностики. Кроме этого разработаны компьютерные программы для



сбора и обработки кинетических экспериментальных данных и определения по ним аррениусовских параметров элементарных стадий при решении обратной кинетической задачи с помощью созданной математической модели кинетического эксперимента (ММКЭ).

#### **Научная новизна.**

Впервые обнаружены УФ спектры поглощения света перфторированных 1,4- и 1,3-бирадикалов при пиролизе изомерных им малых углеродных и эпоксициклов, подтверждающие прямыми экспериментами теоретические представления о бирадикальном механизме первичных актов их пиролиза.

Впервые методом кинетической спектроскопии показана существенная роль синглетных карбенов при образовании ряда основных и побочных продуктов гомогенного пиролиза фторхлорзамещенных алканов и олефинов.

Впервые методом кинетической спектроскопии показано, что в гомогенных условиях пиролиз и оксипиролиз фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов протекает по согласованным реакциям, запрещенным по симметрии.

Развито новое направление экспериментальных исследований эффекта Яна-Теллера второго порядка, при котором в условиях предпиролизных температур устанавливается равновесие между исследуемыми соединениями и их вибранными состояниями, поглощающими свет в УФ области и образующимися в результате этого эффекта.

Впервые экспериментально подтверждены теоретические представления об определяющей роли эффектов Яна-Теллера второго порядка в протекании запрещенных по симметрии газофазных реакций.

По экспериментальным данным впервые определены аррениусовские параметры ряда брутто- и элементарных реакций, входящих в схему механизма пиролиза фтор- и хлорзамещенных алканов, олефинов, малых углеродных и эпоксициклов, с которыми хорошо согласуются результаты неэмперических квантово-химических расчетов.

**Практическая значимость.** Создан оригинальный экспериментальный комплекс, позволяющий исследовать в гомогенных условиях детальные механизмы и кинетику газофазных термических превращений различных соединений при высоких давлениях, температурах и плотностях с регистрацией короткоживущих частиц методом кинетической спектроскопии. Изученные в работе механизмы реакций и полученные аррениусовские параметры их стадий позволяют проводить:

- научно-обоснованный компьютерный поиск оптимальных параметров технологии существующих и вновь разрабатываемых пиролитических газофазных промышленных процессов получения фтор- и хлорсодержащих мономеров для полимеров и каучуков;

- выбор наиболее термически (и термоокислительно) стабильных озонобезопасных хладонов и оценку времени их эксплуатации в условиях холодильной техники.

На основании полученных результатов и использования их при математическом моделировании пиролитического синтеза  $C_3F_6$  из  $C_2F_4$  предложены три направления совершенствования этой технологии:

- устранение гетерогенных стадий образования фторкокса при объемном нагреве в реакторе на базе дизельного или газового двигателя;
- уменьшение выхода *цикло*- $C_4F_8$ , перфторбутенов, в том числе высокотоксичного *изо*- $C_4F_8$ , при закалке продуктов пиролиза  $C_2F_4$  со скоростью охлаждения  $\sim 10^5$  град $\cdot$ с $^{-1}$ ;
- исключение образования *норм*- $C_4F_8$  и *изо*- $C_4F_8$  при пиролизе  $C_2F_4$  в температурном диапазоне 1100-1280 К и конверсии, не превышающей 20%, с организацией циркуляции непрореагировавшего  $C_2F_4$  после выделения  $C_3F_6$  из продуктов пиролиза.

#### Основные положения, представленные к защите

1. Создание оригинальной методики исследования термической и термоокислительной стабильности озонобезопасных хладонов для научно-обоснованного определения времени их эксплуатации в реальных условиях холодильных установок и кондиционеров.
2. Изучение кинетики и механизма образования основных и побочных продуктов строго гомогенного пиролиза низших фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов, широко использующихся в технологии получения мономеров для полимерной промышленности и производства синтетических каучуков.
3. Обнаружение и идентификация спектров поглощения короткоживущих химических частиц, участвующих в термических газофазных превращениях фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов:
  - спектроскопическое обнаружение бирадикалов и доказательство их роли в детальном механизме пиролиза малых перфторированных углеродных и эпоксициклов;
  - обнаружение вибронных состояний олефинов, образующихся в результате эффекта Яна-Теллера второго порядка, и исследование роли этого эффекта в детальном механизме реакций, запрещенных по симметрии;
  - доказательство методом кинетической спектроскопии роли синглетных карбенов в механизме термических превращений фторхлорзамещенных алканов и олефинов.
4. Определение кинетических параметров элементарных стадий механизма пиролиза с участием вибронных состояний олефинов, карбенов и бирадикалов, обнаруженных методом кинетической спектроскопии по поглощению света.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались на российских и международных конференциях (см. тезисы докладов).

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликованы 24 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, и тезисы 31 научного доклада.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, четырех глав с изложением результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (528 ссылки). Работа изложена на 310 страницах, содержит 53 таблицы, 69 рисунков и 38 схем.

### **Личный вклад автора**

Автором обоснованы цели исследования, разработаны пути их достижения, получены основные экспериментальные данные и предложена их интерпретация. Разработаны методы компьютерной обработки экспериментальных данных, включая пакет программ математической модели кинетики термических многостадийных превращений в условиях адиабатического сжатия газовых смесей в свободно-поршневой установке.

Автор выражает благодарность д. х. н., проф. Колбановскому Ю.А. за инициирование настоящей работы и плодотворное обсуждение результатов, д. х. н., проф. Борисову Ю.А. за результаты квантово-химических расчетов, их обсуждение и ценные советы, а также РФФИ за финансовую поддержку проектов: 97-03-32984-а; 98-03-33121-а, часть результатов которых относилась к теме диссертации.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**ВВЕДЕНИЕ.** Дана общая характеристика работы, сформулированы актуальность исследования механизма термических газофазных превращений фтор- и хлорсодержащих алканов и олефинов, задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая ценность.

### **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕРМОХИМИИ ФТОР- И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ И ОЛЕФИНОВ, КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный теме диссертации. Рассмотрены литературные сведения о строении и термодинамических параметрах фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов и возможных интермедиатов их термических превращений. Приведены известные в литературе значения аррениусовских

параметров начальных стадий термических превращений этих соединений. Изложены общие подходы к изучению механизма газофазных термических реакций, а также развитие представлений о механизме превращений интересующих нас соединений и результаты их исследования квантово-химическими методами. Литературный обзор выявляет нерешенные проблемы, обосновывает и иллюстрирует актуальность темы диссертации, цели и задачи работы и ее научную новизну.

## Глава 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ГАЗОВ В СВОБОДНО-ПОРШНЕВОЙ УСТАНОВКЕ

Для проведения кинетических исследований пиролиза изучаемых соединений использовали установки адиабатического сжатия: обогреваемую УАС-1 – для регистрации методом ГЖХ стабильных продуктов пиролиза и вакуумируемую УАС-2 (рис. 1) – для регистрации методом кинетической спектроскопии короткоживущих химических частиц, образующихся в процессе гомогенного пиролиза. Рассмотрены физико-химические основы нагрева газовых смесей реагентов и кинетика химических превращений при импульсном сжатии газов поршнем по адиабате Пуассона. В таких неизотермических условиях реакции протекают в объеме при высоких плотностях газовых смесей, на порядок больших, чем в ударных трубах, т. е. в пределе высокого давления.

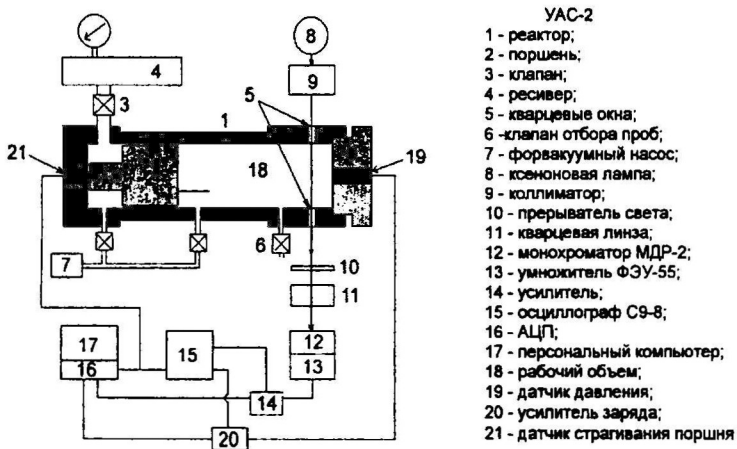


Рис. 1. Схема экспериментальной установки УАС-2.

Обсуждены методические особенности измерений давления, объема и расчетов температуры в УАС. Описаны методики составления и анализа газовых смесей. Приведены

основные допущения, начальные условия, массивы исходных данных и параметров, а также уравнения ММКЭ, с помощью которой становится возможным решать прямую и обратную задачи химической кинетики.

Показаны методические особенности применения кинетической спектроскопии в УАС. Используя закон Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 \times \exp(-\sigma_{\lambda} \times l \times c),$$

где,  $I_0$  и  $I$  - потоки света на ФЭУ в отсутствие и в присутствии поглощающей среды, соответственно [лм];  $l$  - длина пути света через поглощающую среду [см];  $c$  - концентрация химических частиц, поглощающих свет [моль/см<sup>3</sup>];  $\sigma_{\lambda}$  - молярный коэффициент экстинкции на длине волны  $\lambda$  [см<sup>2</sup>/моль].

по временной зависимости относительного поглощения света определяли временную зависимость концентрации короткоживущих химических частиц:

$$c(t) = \frac{-\ln\left[1 - \left(\frac{\Delta I(t)}{I_0}\right)_{\lambda}\right]}{\sigma_{\lambda} l} = \frac{D_{\lambda}}{\sigma_{\lambda} l}$$

где,  $\Delta I(t) = I_0 - I(t)$  - поток света, поглощенный средой (техника измерения величин  $\Delta I(t)$  и  $I_0$  использует фотоэлектронные умножители - ФЭУ).  $D_{\lambda}$  - оптическая плотность поглощения света на длине волны  $\lambda$ .

Приведена методика определения соотношения кинетических порядков ( $n$ ./ $n$ .) прямого и обратного процессов образования и исчезновения химических частиц, поглощающих свет, а также энтальпий этих процессов, протекающих при предпиролизных температурах. Рассмотрены различия во временных зависимостях поглощения света короткоживущими частицами при различных соотношениях характерных времен нагрева ( $\tau$ ) и химической реакции ( $\tau_{\text{хим}}$ ). Оценена чувствительность метода.

### Глава 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ХЛАДОНОВ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ГОМОГЕННОГО ПИРОЛИЗА НЕ ПОЛНОСТЬЮ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТОР- И ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭТАНОВ.

#### 3.1. Конверсия и продукты гомогенного пиролиза фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов в УАС-1

Представлены восемнадцать таблиц с результатами ГЖХ анализов стабильных продуктов пиролиза исследованных соединений в УАС-1:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}-\text{CHCl}_2$ ,  $\text{F}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$ ,  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{12}$ , *цикло*- $\text{C}_4\text{F}_8$ , *цикло*- $\text{C}_3\text{F}_5-\text{CF}_3$ , *цикло*- $\text{C}_2\text{F}_3\text{O}-\text{CF}_3$ ,  $\text{F}_3\text{C}-\text{цикло}-\text{C}_2\text{F}_2\text{O}-\text{CF}_3$ ,  $\text{F}_3\text{C}-\text{F}_2\text{C}-\text{SiF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ , (*цис*- + *транс*-)  $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ . Для не полностью замещенных этанов приведены значения полной конверсии с учетом всех, даже неидентифицированных, продуктов при гомогенном пиролизе и оксипиролизе.

#### 3.2. Термическая стабильность исследованных фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов

Использование хроматографического анализа не только основных, но и всех побочных продуктов гомогенного пиролиза хладонов, исследованных в УАС, позволило

получить температурные зависимости конверсии, по которым при решении обратной кинетической задачи получены аррениусовские параметры (табл. 1) константы скорости ( $k_D$ ) мономолекулярной брутто-реакции термического распада. Эти параметры позволяют количественно оценить термическую стабильность хладонов и время их эксплуатации в холодильной технике и кондиционерах.

### 3.3. Кинетика и механизм реакций гомогенного пиролиза не полностью замещенных фтор- и хлорсодержащих этанов

В промышленных процессах получения мономеров для полимеров и каучуков широко используется дегидрогалогенирование не полностью замещенных фтор- и хлорсодержащих этанов. В литературе нет ясности о вкладах радикально-цепной, согласованной и двухстадийной составляющих механизма этого процесса и его селективности при гомогенных условиях проведения газофазного пиролиза этих соединений. Поэтому была поставлена задача: исследовать механизм дегидрогалогенирования этих этанов в гомогенных условиях пиролиза в УАС.

#### 3.3.1. Механизм дегидрохлорирования не полностью замещенных хлорсодержащих этанов

Хроматографическим анализом стабильных продуктов пиролиза установлено, что в строго гомогенных условиях УАС первичными стадиями пиролиза не полностью замещенных хлорсодержащих этанов являются реакции дегидрохлорирования, которые протекают не по гомогенному радикально-цепному механизму с кинетическим порядком брутто-реакции 1,5, а по мономолекулярному согласованному механизму с первым кинетическим порядком.

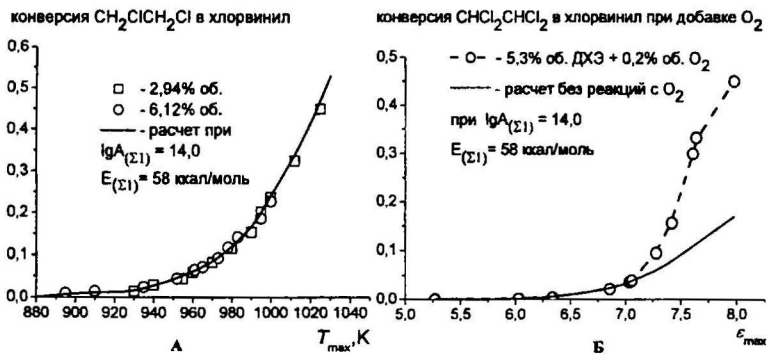


Рис. 2. Зависимость конверсии 1,2-дихлорэтана: А – от максимальной температуры в импульсе в отсутствие  $\text{O}_2$ ; Б – от максимальной степени сжатия в присутствии добавок  $\text{O}_2$ . Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с аррениусовскими параметрами из табл. 1.

Пример экспериментального подтверждения этого представлен в виде двух совпадающих температурных зависимостей конверсии 1,2-дихлорэтана для разных исходных значений его концентрации (рис. 2А). При оксипиролизе 1,2-дихлорэтана (рис. 2Б) радикалы, образующиеся в радикально-цепном процессе полного окисления небольшой части исходного реагента и первичного продукта при одних и тех же временах пребывания, не инициируют дополнительный радикально-цепной канал дегидрохлорирования.

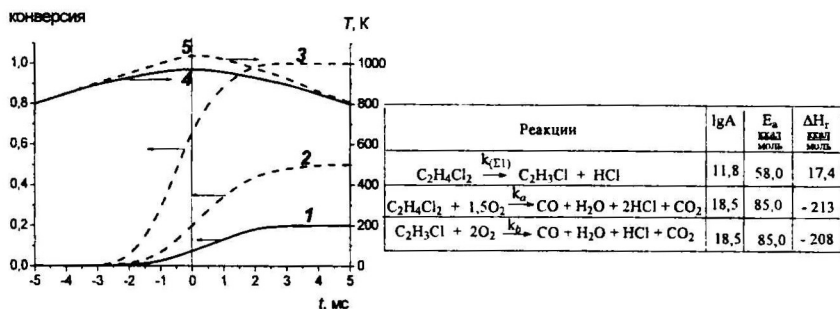


Рис. 3. Модельные расчеты по ММКЭ при  $\epsilon_{max} = 8$  временных зависимостей: конверсии 1,2-дихлорэтана – 1, 2 и кислорода – 3; температуры – 4 и 5. Сплошные линии – без кислорода, пунктир – с кислородом.

Выход же первичного продукта увеличивается за счет повышения температуры (рис. 3) и возрастания скорости согласованного 1,2-дегидрохлорирования при высокой экзотермичности полного окисления.

Аналогичные результаты получены при пиролизе и оксипиролизе 1,1,2,2-тетрахлорэтана, отличающегося меньшей селективностью, т.к. наряду с образованием трихлорэтилена, уже начиная с конверсии 8,5%, в продуктах появлялись дихлор- и хлорэтилены, образующиеся при согласованном механизме 1,2-дегидрохлорирования и дехлорирования трихлорэтилена.

### 3.3.2. Механизм пиролиза не полностью замещенных фтор- и фторхлорсодержащих этанов

Результаты решения обратной кинетической задачи по температурным зависимостям экспериментальных выходов продуктов пиролиза исследованных фтор- и фторхлорзамещенных этанов приведены в табл. 1, и для  $F_3C-CH_2Cl$  на рис. 4, для которого уже при конверсии 0,5% зарегистрированы десять продуктов неселективного гомогенного пиролиза. Реакции образования этих продуктов представлены в табл. 1 и на схеме 1. Первичными стадиями пиролиза  $CF_3-CH_2Cl$  являются три согласованные мономолекулярные реакции (табл. 1 и схема 1): (1) – 1,1-дегидрохлорирования (экструзия

карбена :CHCF<sub>3</sub>); (3) – 1,2-дегидрофторирования (элиминирование HF с образованием F<sub>2</sub>C=CHCl); (6) – 1,1-дегидрирования (экструзия карбена :CClCF<sub>3</sub>).

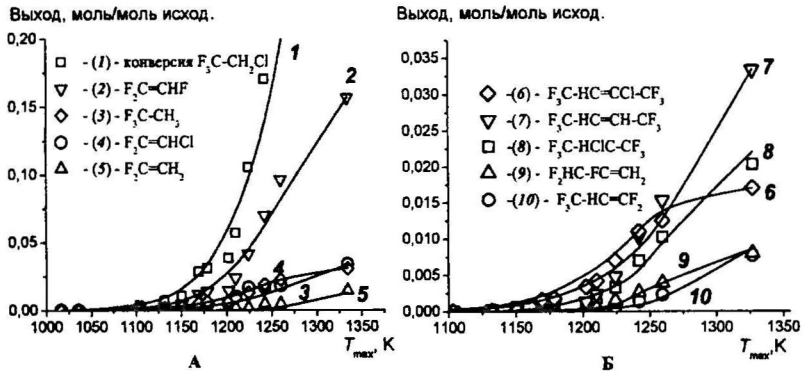


Схема 1

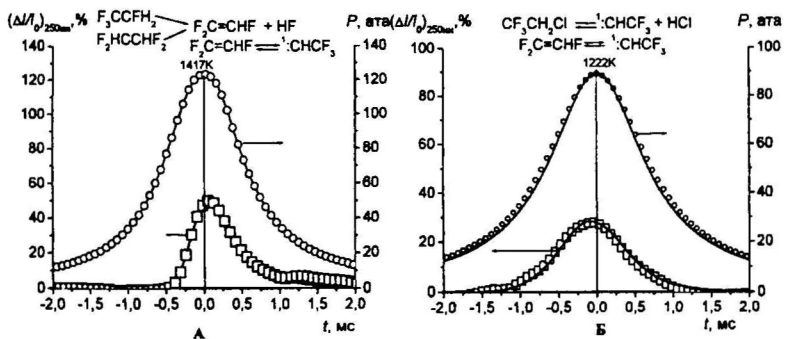
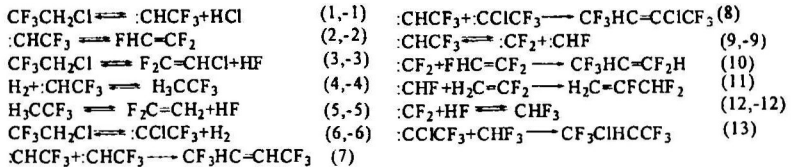


Таблица 1. Аррениусовские ( $A$  [ $\text{с}^{-1}$  или  $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ ],  $E$  [ккал/моль]) и термохимические  $\Delta H$ , [ккал/моль] параметры реакций галоидзамещенных этанов, перфторэтилтрифторсилана и перфторпентана, полученные в гомогенных условиях УАС.

№	Реакция	lgA	$E_*$		$\Delta H_*$
			ккал/моль	ккал/моль	
( $\Sigma_1$ )	$\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CHC}=\text{CCH}_2+\text{HCl}$	11,8	58,0	17,0	
( $\Sigma_2$ )	$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{C}=\text{CClH}+\text{HCl}$	13,7	58,0	12,0	
( $\Sigma_3$ )	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{продукты}$	12,1	65,1		
( $\Sigma_4$ )	$\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{продукты}$	12,3	67,0		
( $\Sigma_5$ )	$\text{F}_2\text{HC}-\text{CHF}_2 \rightarrow \text{продукты}$	12,1	65,1		
(1)	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CHCF}_3+\text{HCl}$	13,8	68,0	55,9	
(-1)	$:\text{CHCF}_3+\text{HCl} \rightarrow \text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	11,8	12,1	-55,9	
(2)	$:\text{CHCF}_3 \rightarrow \text{FHC}=\text{CF}_2$	8,5	21,5	-20,4	
(-2)	$\text{FHC}=\text{CF}_2 \rightarrow \text{CHCF}_3$	8,8	41,9	20,4	
(3)	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{F}_2\text{C}=\text{CHCl}+\text{HF}$	12,7	67,7	29,5	
(-3)	$\text{F}_2\text{C}=\text{CHCl}+\text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	11,5	38,2	-29,5	
(4)	$\text{H}_2+\text{CHCF}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{CCF}_3$	11,5	2,0	-78,0	
(-4)	$\text{H}_3\text{CCF}_3 \rightarrow \text{H}_2+\text{CHCF}_3$	15,2	80,0	78,0	
(5)	$\text{H}_3\text{CCF}_3 \rightarrow \text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2+\text{HF}$	14,0	68,7		
(6)	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CClCF}_3+\text{H}_2$	15,2	80,0	78,0	
(-6)	$:\text{CClCF}_3+\text{H}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	11,5	2,0	-78,0	
(7)	$:\text{CHCF}_3+\text{CHCF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{HC}=\text{CHCF}_3$	12,3	0,0		
(8)	$:\text{CHCF}_3+\text{CClCF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{HC}=\text{CClCF}_3$	12,3	0,0		
(9)	$:\text{CHCF}_3 \rightarrow \text{CF}_2+\text{CHF}$	14,0	54,0	-41,0	
(-9)	$\text{CF}_2+\text{CHF} \rightarrow \text{CHCF}_3$	9,5	13,0	41,0	
(10)	$:\text{CF}_2+\text{FHC}=\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{HC}=\text{CF}_2\text{H}$	10,3	13,0		
(11)	$\text{CHF}+\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CFCHF}_2$	10,3	10,0		
(12)	$\text{CF}_2+\text{HF} \rightarrow \text{CHF}_3$	10,5	11,0	-58,0	
(-12)	$\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CF}_2+\text{HF}$	13,44	69,0	58,0	
(13)	$:\text{CClCF}_3+\text{CHF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{ClHCCF}_3$	9,3	0,0		
(14)	$\text{C}_3\text{F}_{12} \rightarrow \text{C}_4\text{F}_{16}+\text{CF}_2$	12,00	65,5	62,2	
(15)	$\text{C}_2\text{F}_{12} \rightarrow \text{C}_3\text{F}_8+\text{CF}_3\text{CF}_3$	15,50	90,0	88,8	
(16)	$:\text{CFCF}_3 \rightarrow \text{CF}_2+\text{CF}_2$	13,50	40,0	35,6	
(17)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SiF}_3 \rightarrow \text{CFCF}_3+\text{SiF}_4$	13,30	35,6	25,6	
(-17)	$:\text{CFCF}_3+\text{SiF}_4 \rightarrow \text{CF}_3\text{CF}_2\text{SiF}_3$	9,0	10,0	-25,6	
(18)	$:\text{CFCF}_3+\text{CFCF}_3 \rightarrow \text{цис-}\text{CF}_3\text{FC}=\text{CFCF}_3$	11,8	0,0		
(18')	$:\text{CFCF}_3+\text{CFCF}_3 \rightarrow \text{цис-}\text{CF}_3\text{FC}=\text{CFCF}_3^*$	11,8	0,0		

Примечание. Жирным шрифтом отмечены соединения, зарегистрированные ГЖХ или спектрально, а также значения аррениусовских параметров из литературных источников.

Наличие  $:\text{CHCF}_3$  при пиролизе  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{F}_2\text{HC}-\text{CHF}_2$  доказано методом кинетической спектроскопии (рис. 5) по поглощению им света на 250 нм и по продукту реакции (7) его димеризации –  $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ , который обнаружен при пиролизе всех трех исследованных фтор- и фторхлорзамещенных этанов. Поглощение света  $:\text{CHCF}_3$  при

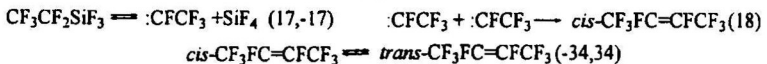
1,1-дегидрохлорировании  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  симметрично (рис. 5Б) относительно момента времени ( $t=0$ ) достижения максимального давления. При пиролизе изомеров  $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$  зарегистрировано несимметричное поглощение света синглетным карбеном  $:\text{CH-CF}_3$  (рис. 5А), образующимся из первичного  $\text{F}_2\text{C=CFH}$ , появляющегося при энергетически предпочтительном 1,2-дегидрофторировании. Реакция 1,1-дегидрофторирования  $\text{F}_2\text{HC-CHF}_2$  не протекает ввиду отсутствия  $\text{F}_2\text{HC-CF=CF-CHF}_2$  – продукта димеризации карбена  $:\text{CFCH}_2$ .

Из-за высокой энергии диссоциации  $\text{C=C}$  связи  $\text{F}_2\text{C=CFH}$  ( $D^0_{\text{C-C}}=109,8$  ккал/моль) для него предпочтительней согласованный 1,2-сдвиг атома фтора с энергией активации реакции (-2), равной  $E_{(-2)}=41,9$  ккал/моль (табл. 1), который приводит к образованию  $:\text{CHCF}_3$ , легко димеризующегося в  $\text{F}_3\text{C-NC=CH-CF}_3$  в реакции (7). При более высоких температурах пиролиза становится возможна реакция (9) экструзии  $:\text{CF}_2$  из  $\text{CF}_3$ -группы  $:\text{CH-CF}_3$ . В результате согласованных реакций (10)–(13) внедрения трехатомных карбенов в  $\sigma$ -связи первичных продуктов пиролиза образуются зарегистрированные побочные продукты (схема 1). При оксипиролизе этих изомеров состав углеродсодержащих продуктов не изменялся, что свидетельствовало о таком же механизме влияния добавок кислорода, как и для 1,2-дихлорэтана.

### 3.3.3. Согласованная экструзия синглетных карбенов из перфторированных силанов и алканов

Оказалось, что фтор- и хлорзамещенные метилкарбены образуются не только при 1,1-дегидрогалогенировании не полностью галогензамещенных этанов, но и при пиролизе перфторированных алканов и силанов. При  $T_{\text{max}}=900\text{K}$  полная конверсия  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SiF}_3$  протекает с образованием только  $\text{SiF}_4$  и *цис*-2- $\text{C}_4\text{F}_8$ , в мольном соотношении 2:1 (рис. 6А). При  $t = -2,25$  мс зарегистрирован максимум поглощения света на длине волны 465 нм, характерной для  $:\text{CFCF}_3$ , а при  $t = -2,0$  мс и  $T(t) = 890\text{K}$  на временной зависимости давления появляется небольшой локальный максимум (рис. 6Б) из-за сильной экзотермики реакции (18) (схема 2) стереоспецифической димеризации  $:\text{CFCF}_3$  в *цис*-2- $\text{C}_4\text{F}_8$ .

#### Схема 2



При пиролизе этой смеси до  $T_{\text{max}} = 1200\text{K}$  в продуктах обнаружены *цис*- и *транс*-изомеры 2- $\text{C}_4\text{F}_8$  в соотношении *транс/цис* = 2.4, что свидетельствует о протекании обратимой реакции (-34, 34) *цис-транс*-изомеризации образующегося *цис*-изомера. Аррениусовские параметры реакций схемы 2 приведены в табл. 1 и 3.

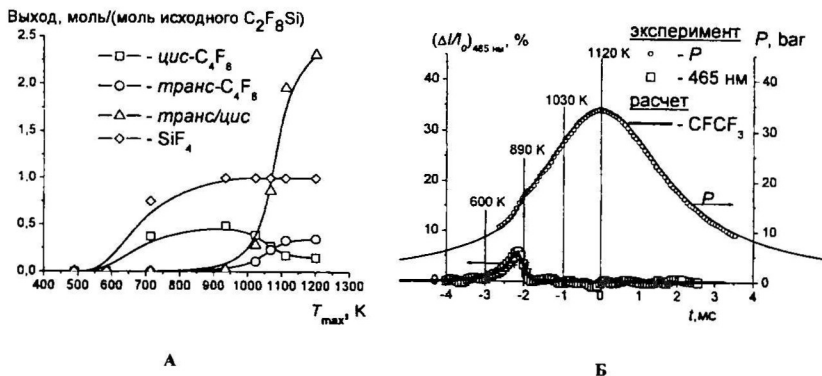


Рис. 6. А – температурные зависимости конверсии и выхода продуктов пиролиза  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SiF}_3$  (1.2% об. в Хе); Б – временные зависимости давления и поглощения света на 465 нм ( $\text{CFCF}_3$ ) при пиролизе этой смеси. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 1.

В табл. 1 приведены также значения аррениусовских параметров реакций (14+16) экструзии карбенов ( $\text{:CF}_2$  и  $\text{:CFCF}_3$ ) из перфторпентана и ( $\text{:CF}_2$ ) из  $\text{:CFCF}_3$ , полученные по экспериментальным данным, обсуждаемым в Главе 6.

#### Глава 4. БИРАДИКАЛЫ В МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МАЛЫХ ПОЛНОСТЬЮ ФТОРИРОВАННЫХ ЭПОКСИ- И УГЛЕРОДНЫХ ЦИКЛОВ

В литературе существует противоречие в трактовках бирадикального механизма первичной стадии термических превращений циклопропанов и согласованного 1+2 циклоприсоединения синглетных карбенов по  $\text{C}=\text{C}$  связи, не соответствующее принципам микроскопической обратимости и детального баланса. Оставался неясным и механизм изменения орбитальной симметрии при образовании *транс*-структуры 1,4-бирадикала при 2+2 циклодимеризации олефинов. Поэтому была поставлена задача: исследовать методом кинетической спектроскопии детальный механизм гомогенного пиролиза перфторированных малых циклов.

##### 4.1. Бирадикальный механизм газофазной реакции 1+2 циклозлиминирования перфторированных трехчленных углеродных и эпоксициклов

###### 4.1.1. Гомогенный пиролиз трехчленных перфторированных углеродных циклов

Максимальной предпиролизной температурой будем называть температуру, при которой регистрируются такие следы стабильных продуктов пиролиза, которые еще не выходят из коридора погрешностей ГЖХ анализа. Например, при пиролизе перфторметилциклопропана (ПФМЦП) (схема 3) – это 600К (рис. 7А). При 600К в

интервале длин волн 230-260 нм обнаружена неизвестная ранее полоса поглощения света (рис. 7Б), которая, согласно гипотезе Кистяковского, может быть отнесена к 1,3-бирадикалу, находящемуся в равновесии (20,-20) с исходным ПФМЦП (схема 3).

Схема 3

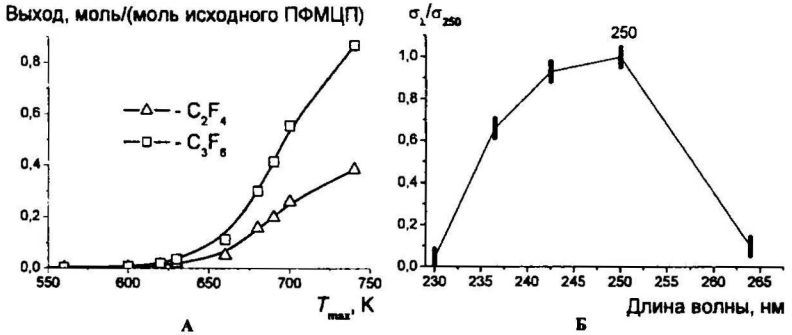
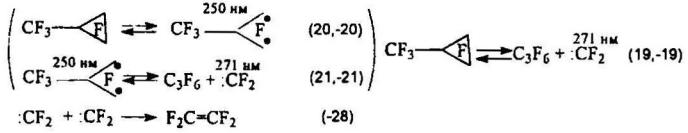


Рис. 7. А – температурная зависимость выхода продуктов пиролиза ПФМЦП (1,1% об. в Кг); Б – спектр поглощения света при 600 К.

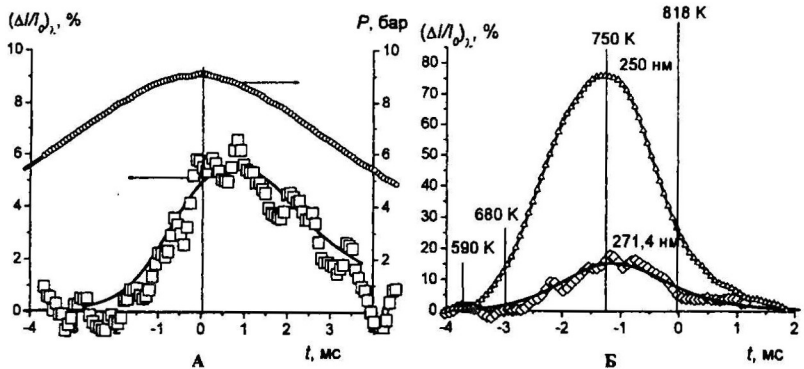


Рис. 8. Временные зависимости давления и относительного поглощения света: А – на 250 нм при  $T_{\text{max}} = 600 \text{ K}$ ; Б – на 250 и 271 нм при  $T_{\text{max}} = 818 \text{ K}$  и полной конверсии ПФМЦП (1,1% об. в Аг). Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 2.

Решение обратной кинетической задачи с использованием несимметричной временной зависимости поглощения света на 250 нм (рис. 8А) с помощью ММКЭ позволило определить аррениусовские параметры прямой (20) и обратной (-20) реакций (табл. 2 и схема 3). На рис. 8Б видно, что, начиная с  $t = -3,75$  мс и  $T(t) = 590\text{K}$ , первым появляется поглощение света на 250 нм (1,3-бирадикал), а при  $t = -3,0$  мс и  $T(t) = 680\text{K}$  – на 271 нм ( $\cdot\text{CF}_2$ ). По временным зависимостям поглощения света на этих длинах волн (рис. 8Б) определены значения аррениусовских параметров констант скорости элементарных реакций распада (21) и образования (-21) бирадикала (табл. 2).

Результаты МР2/6-31G\* расчетов пути обратимой реакции 1+2 циклоэлиминирования перфторциклопропана свидетельствуют о том, что эта реакция двухстадийная (рис. 9Б).

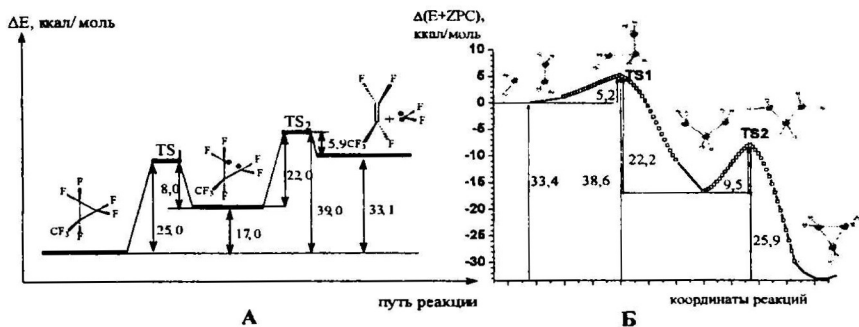


Рис. 9. Энергетическая диаграмма обратимого процесса 1+2 циклоприсоединения  $\cdot\text{CF}_2$  к  $\text{C}_3\text{F}_6$ : А – по данным табл. 2; Б – (МР2/6-31G\*) расчеты.

Энергетические параметры расчетного бирадикального пути (рис. 9Б) практически совпадают с энергетическими параметрами (рис. 9А), определенными по данным пиролиза ПФМЦП в УАС (табл. 2). Это совпадение является убедительным подтверждением того, что отнесение обнаруженного нами поглощения света к 1,3-бирадикалам верно.

#### 4.1.2. Гомогенный пиролиз перфторированных оксиранов в УАС

Аналогичные экспериментальные данные, полученные при нагреве и пиролизе перфторированных трехчленных эпоксициклов (рис. 10, 11), позволяют сделать вывод о бирадикальном механизме 1+2 циклоэлиминирования и эпоксициклов. Решение обратной кинетической задачи позволило определить аррениусовские параметры реакций схемы 4 с участием 1,3-бирадикалов (табл. 2).

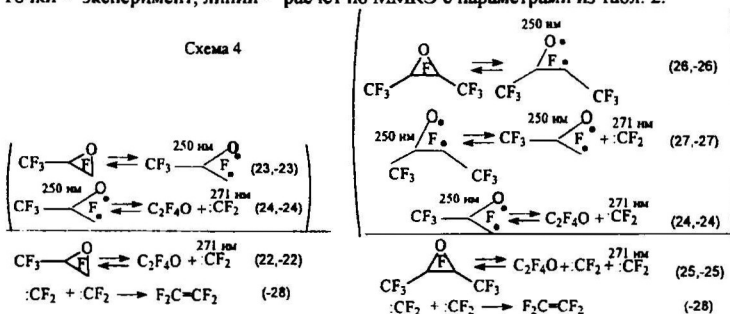
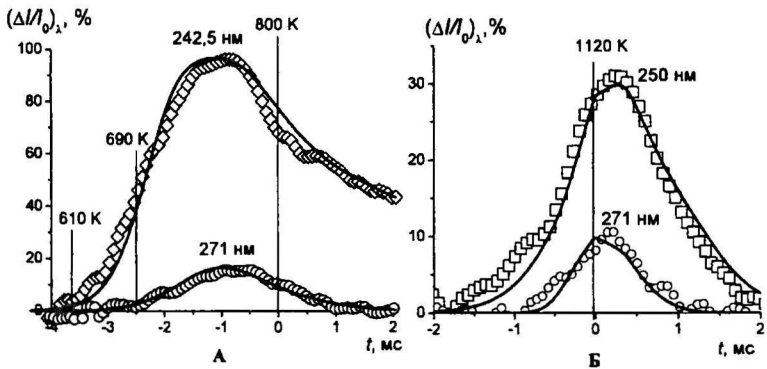
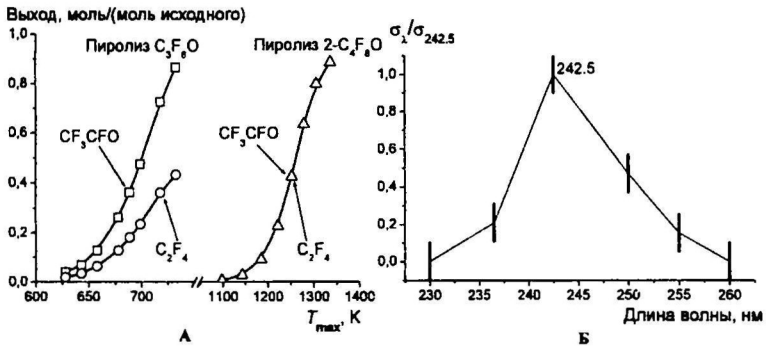


Таблица 2. Аррениусовские ( $A$  [ $\text{с}^{-1}$  или  $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ ],  $E$  [ккал/моль]) и термодинамические ( $\Delta H_r$  [ккал/моль]) параметры реакций пиролиза перфторированных трехчленных циклов.

№	$\lambda$ , нм	Реакции	$\lg(A^+)$	$E^+$	$\lg(A^-)$	$E^-$	$\Delta H_r$
(19,- 19)	271	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{F}_6 + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	13,5	39,9	10,0	5,9	34,0
(20,-20)	250	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F} \rightleftharpoons \text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F}^+$ <sup>250 нм</sup>	14,5	25,0	7,2	8,0	17,0
(21,-21)	250 и 271	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F}^+ \rightleftharpoons \text{C}_3\text{F}_6 + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	6,2	22,0	10,0	5,9	16,1
(22,-22)	271	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4\text{O} + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	13,3	36,5	9,5	8,5	28,0
(23,-23)	242,5	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F} \rightleftharpoons \text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F}^+$ <sup>250 нм</sup>	14,5	24,5	7,5	8,0	16,5
(24,-24)	242,5 и 271	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{F}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4\text{O} + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	6,6	20,0	9,5	8,5	11,5
(25,-25)	271	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4\text{O} + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	13,5	67,0	9,0	8,5	58,5
(26,-26)	250	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{O} \rightleftharpoons \text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{O}^+$ <sup>250 нм</sup>	13,3	35,0	12,85	22,0	13,0
(27,-27)	250 и 271	$\text{CF}_3\text{-}\triangleleft\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4\text{O} + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	14,52	52,0	11,5	18,0	34,0
(28,-28)	271	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \rightleftharpoons \text{:CF}_2 + \text{:CF}_2$ <sup>271 нм</sup>	15,2	68,8	11,8	0,0	68,8

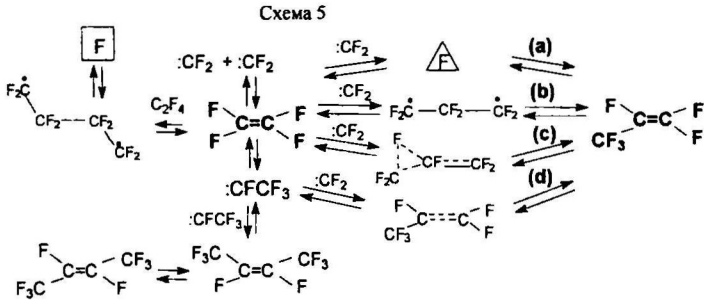
Примечание. Жирным шрифтом отмечены соединения, зарегистрированные спектрально. Погрешности  $\lg(A) \pm 0,05$ ,  $E - \pm 1,0$  ккал/моль. Индекс «+» - прямая, «-» - обратная реакция.

#### 4.2. Бирадикальный механизм обратимой газофазной реакции 2+2 циклоэлиминирования фтор- и хлорзамещенных циклобутанов (литобзор)

Показано отсутствие в литературе прямой экспериментальной регистрации бирадикалов при термическом 2+2 циклоэлиминировании фтор- и хлорзамещенных циклобутанов, а также неясность механизма обхода запрета по симметрии при образовании 1,4-бидикалов при 2+2 циклодимеризации олефинов.

### Глава 5. РОЛЬ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА ВТОРОГО ПОРЯДКА В ЗАПРЕЩЕННЫХ ПО СИММЕТРИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ И ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

Для промышленного процесса получения  $\text{C}_3\text{F}_6$  из  $\text{C}_2\text{F}_4$  в литературе предлагались альтернативные механизмы образования целевого продукта (а, б, с, д) и ряда побочных продуктов, содержащих четыре атома углерода (схема 5). Кинетические данные о высокотемпературном синтезе перфторбутенов, среди которых высокотоксичный перфторизобутилен, отсутствовали.



В связи с этим была поставлена задача: исследовать в гомогенных условиях детальный механизм газофазного синтеза и пиролиза низших перфторолефинов и октафторциклобутана. Согласно данным, приведенным в Главе 4, механизмы (а) и (b) могут быть исключены из рассмотрения, так как уже при температурах выше 800К перфторированные циклы и изомерные им бирадикалы распадаются полностью и отсутствуют в диапазоне температур высокотемпературного синтеза высших перфторолефинов из низших.

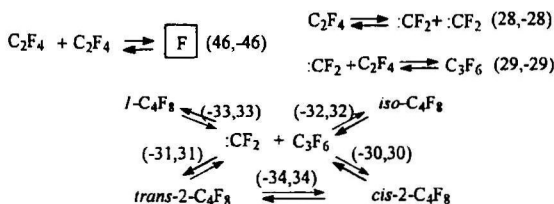
### 5.1. Эффекты Яна-Теллера и их роль в химических реакциях (литобзор)

Представлен краткий обзор литературы об эффектах Яна-Теллера и теоретически возможной их роли в газофазных реакциях фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов. Отмечено отсутствие прямых экспериментальных доказательств этой роли.

### 5.2. Пиролиз тетрафторэтилена в гомогенных условиях УАС

В продуктах гомогенного пиролиза  $C_2F_4$  в УАС-1 при  $T_{max} = 900-1500K$  обнаружены *цикло*- $C_4F_4$ ,  $C_3F_6$  и перфторбутены ( $C_4F_8$ ) (рис. 12А). Кроме этого зарегистрировано поглощение света на характерной для  $:CF_2$  длине волны – 271 нм (рис. 12Б). При решении обратной кинетической задачи с использованием этих экспериментальных данных, а также данных по пиролизу *цикло*- $C_4F_8$  (рис. 22),  $C_3F_6$  (рис. 26) и  $C_4F_8$  (рис. 28) определены аррениусовские параметры реакций (29, -29)–(34, -34), (46, -46) (схема 6). Максимальной предпиролизной температурой для  $C_2F_4$  является 900К (рис. 12А).

Схема 6



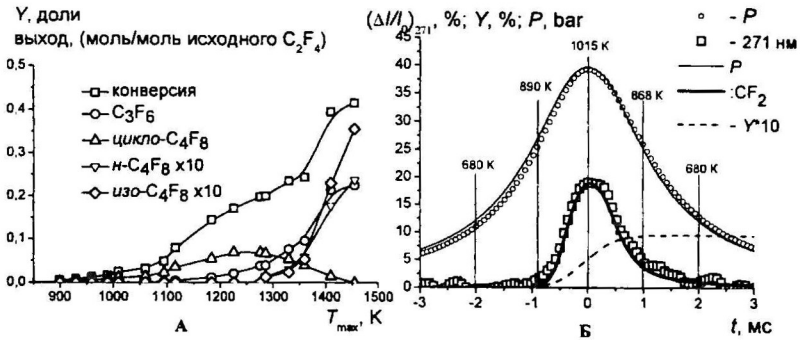


Рис. 12. А – температурные зависимости конверсии и выхода продуктов пиролиза  $C_2F_4$  (5% об. в Ar) при  $T_{max} = 900-1455$  K и при  $P_{max} = 25-117$  ата. Б – временные зависимости давления и поглощения света на 271 нм ( $:CF_2$ ) при пиролизе  $C_2F_4$  (1% об. в Ar). Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 3.

### 5.3. Регистрация неизвестных ранее полос поглощения света в спектрах исследованных фтор- и хлорзамещенных олефинов и этилена при их нагреве до предпиролизных температур

При предпиролизной температуре (828K) импульсного нагрева тетрафторэтилена зарегистрированы неизвестные ранее полосы на 236,5 и 500 нм (рис. 13Б). Эти полосы не относятся ни к полосам трифторметилфторкарбена (рис. 13Б), ни к полосам плоских молекул тетрафторэтилена при комнатной температуре (рис. 13А). Они не являются «горячими полосами», т.к. их максимумы не сдвигаются в длинноволновую область при повышении температуры.

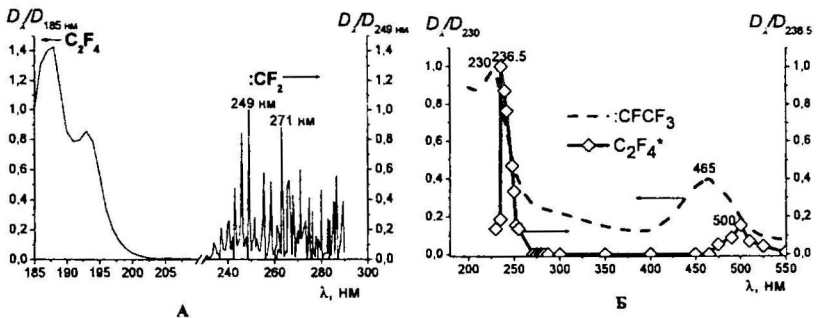


Рис. 13. А – УФ спектры  $C_2F_4$  и  $CF_2$  (литературные данные при комнатной температуре); Б – УФ спектры  $CFCF_3$  (литературные данные в азотной матрице) и при нагревании  $C_2F_4$  (10% об. в Ar) до 828 K (табл. 3).

Таблица 3. Аррениусовские ( $A$  [ $\text{с}^{-1}$  или  $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ ],  $E$  [ккал/моль]) и термодинамические  $\Delta H_f^\circ$  [ккал/моль] параметры реакций фтор- и хлорсодержащих олефинов и цикло- $\text{C}_4\text{F}_8$ .

№	$\lambda$ , нм	Реакция	$\lg A^+$	$E^+$	$\lg A^-$	$E^-$	$\Delta H_f^\circ$
(28, -28)	271	$\text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \cdot\text{CF}_2 + \cdot\text{CF}_2$	15,2	68,4	11,8	0,0	68,4
(-28', -28')	271 и 236,5	$\cdot\text{CF}_2 + \cdot\text{CF}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4^{* (1)}$	11,8	0,0	14,2	54,0	-52,0
(29, -29)	271	$\cdot\text{CF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{F}_6$	10,1	15,6	13,22	83,6	67,6
(30, -30)	271	$\text{cis-2-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \cdot\text{CF}_2 + \text{C}_3\text{F}_6$	13,03	81,8	9,9	16,0	62,0
(31, -31)	271	$\text{trans-2-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \cdot\text{CF}_2 + \text{C}_3\text{F}_6$	13,05	82,0	10,1	16,0	64,0
(32, -32)		$\text{iso-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \cdot\text{CF}_2 + \text{C}_3\text{F}_6$	14,29	93,8	10,0	16,0	77,4
(33, -33)	271	$1\text{-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \cdot\text{CF}_2 + \text{C}_3\text{F}_6$	12,31	75,0	10,1	16,7	54,3
(34, -34)		$\text{trans-2-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \text{cis-2-C}_4\text{F}_8$	13,55	56,9	13,6	54,4	2,5
(35, -35)	236,5 и 490	$\text{M} + \text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4^{* (1)} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 0,6$				12,4
(36, -36)	242,5 и 500	$\text{M} + \text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_4^{* (2)} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 1,15$				19,3
(37, -37)	227,5 и 475	$\text{M} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4^{* (1)} + \text{M}$	9,5	21,1	7,3	0,0	21,1
(38, -38)	232,5 и 470	$\text{M} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4^{* (2)} + \text{M}$	10,75	30,0	6,65	0,0	30,0
(39, -39)	240 и 477	$\text{M} + \text{C}_3\text{F}_6 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{F}_6^{* (1)} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 0,4$				11,5
(40, -40)	250 и 470	$\text{M} + \text{C}_3\text{F}_6 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{F}_6^{* (2)} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 1,5$				16,5
(41, -41)	242,5 и 460	$\text{M} + 1\text{-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons 1\text{-C}_4\text{F}_8^{* (1)} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 0,3$				11,0
(42, -42)	250 и 455	$\text{M} + 1\text{-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons 1\text{-C}_4\text{F}_8^{* (2)} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 1,75$				16,0
(43, -43)	240	$\text{M} + \text{транс-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \text{транс-C}_4\text{F}_8^{*} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 1,54$				13,5
(44, -44)	247,5	$\text{M} + \text{цис-C}_4\text{F}_8 \rightleftharpoons \text{цис-C}_4\text{F}_8^{*} + \text{M}$	$\lg\left(\frac{\Delta S_f^\circ}{R}\right) = 1,5$				19,5
(45, -45)	240 и 247,5	$\overset{240,0 \text{ нм}}{\text{транс-C}_4\text{F}_8^{*}} \rightleftharpoons \overset{250,0 \text{ нм}}{\text{цис-C}_4\text{F}_8^{*}}$	13,7	45,3	13,0	35,3	9,9
(46, -46)		$\text{C}_2\text{F}_4 + \text{C}_2\text{F}_4 \rightleftharpoons \boxed{\text{F}}$	12,0	26,6	16,1	76,3	-49,7
(47, -47)	236,5 и 227,5	$\text{C}_2\text{F}_4^{* (1)} + \overset{236,5 \text{ нм}}{\text{C}_2\text{F}_4^{* (1)}} \rightleftharpoons \overset{227,5 \text{ нм}}{\text{C}_2\text{F}_4^{*}}$	8,0	0,0	6,0	15,4	3,2
(48, -48)	227,5	$\overset{227,5 \text{ нм}}{\text{C}_2\text{F}_4^{*}} \rightleftharpoons \text{F}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{F} \\ \text{C} \\ \text{CF}_2 \end{array}$	4,1	5,2	13,5	64,5	59,3
(49, -49)	240 и 628	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}^{*} + \text{M}$	9,0	13,3	8,5	0,0	13,3
(50, -50)	271 и 280	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \cdot\text{CF}_2 + \cdot\text{CFCl}$	17,65	88,5	11,75	0,0	88,5
(51)	280	$\cdot\text{CFCl} + \cdot\text{CFCl} \rightarrow \text{CFCl} = \text{CFCl}$	12,65	0,0		55,4	-55,4
(52)	280	$\cdot\text{CFCl} + \cdot\text{CFCl} \rightarrow \text{F}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	12,65	5,0		35,1	-30,1
(53)	271	$\cdot\text{CF}_2 + \text{F}_2\text{C} = \text{CFCl} \rightarrow \text{F}_2\text{C} = \text{CClCF}_2$	10,90	12,0		79,6	-67,6
(54)	280	$\cdot\text{CFCl} + \text{F}_2\text{C} = \text{CFCl} \rightarrow \text{CFCl} = \text{CClCF}$	10,85	10,0		97,9	87,9
(55)	280	$\cdot\text{CFCl} + \text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{C} = \text{CFCF}_2\text{Cl}$	11,40	5,0		77,0	72,0

Примечание. Жирным шрифтом отмечены соединения, зарегистрированные спектрально на длинных волн  $\lambda$ . Погрешности  $\lg(A) \pm 0,05$ ,  $E - \pm 1,0$  ккал/моль. Индекс «+» - прямая, «-» - обратная реакция.

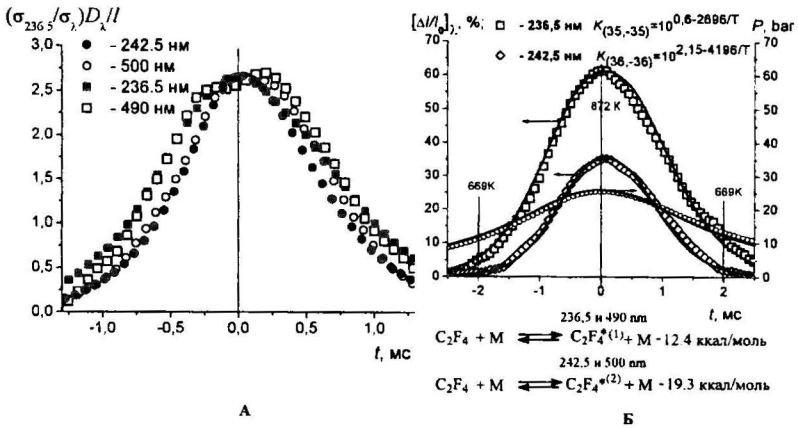


Рис. 14. Временные зависимости поглощения света на разных длинах волн: А – нормированные по максимуму; Б – на 236,5 и 242,5 нм. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 3.

Анализ нормированных по максимуму временных зависимостей поглощения света на разных длинах волн (рис. 14А) показал наличие двух частиц с разным поведением, соответствующим двум равновесиям (35,-35) и (36,-36) с плоскими молекулами  $\text{C}_2\text{F}_4$  (рис. 14Б и табл. 3).

При разных начальных концентрациях  $\text{C}_2\text{F}_4$  отношение кинетических порядков прямого и обратного процессов равно единице. Это означает, что структуры частиц, поглощающих свет, изомеры  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Обозначим эти частицы –  $\text{C}_2\text{F}_4^{*(1)}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4^{*(2)}$ . Поглощение света  $\text{C}_2\text{F}_4^{*(1)}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4^{*(2)}$  начинает регистрироваться при достижении энтальпий  $\Delta H_{(35,-35)} = 12,4 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta H_{(36,-36)} = 19,3 \text{ ккал/моль}$ , соответственно, величины которых существенно ниже энергии  $\pi$ -связи исходного  $\text{C}_2\text{F}_4$  (58,2 ккал/моль). Аналогичные результаты получены и для других олефинов (табл. 3).

### 5.3.1. Результаты неэмпирических квантово-химических расчетов распада $\text{C}_2\text{F}_4$ на два $:\text{CF}_2$ и димеризации карбенов $:\text{CF}_2$ и $:\text{CFCF}_2$ . Сопоставление с экспериментальными данными.

Результаты MP2/aVDZ расчетов показали (рис. 15), что при растяжении  $\text{C}=\text{C}$  связи плоской молекулы  $\text{C}_2\text{F}_4$  с точечной группой симметрии  $D_{2h}(A_g)$  до расстояния между атомами углерода  $R_{\text{C-C}} = 1.47 \text{ \AA}$  на потенциальной кривой основного электронного состояния ( $S_0$ ) при  $\Delta E_0^{\text{порог}} = 12,4 \text{ ккал/моль}$  происходит внезапная пирамидализация АО углеродов. Атомы фтора выходят из плоскости, располагаются по обе стороны от нее и образуют структуру с анти-конфигурацией, имеющей точечную группу симметрии  $\text{C}_{2h}(B_{2g})$ , которая не изменяется вплоть до первого предела диссоциации. Кроме этого, при

$R_{CC} > 1.47 \text{ \AA}$  более низкой потенциальной энергии основного электронного состояния (кривая 2) соответствуют *анти*-конфигурации с меньшей симметрией, а плоские конфигурации имеют более высокую энергию (кривая 1).

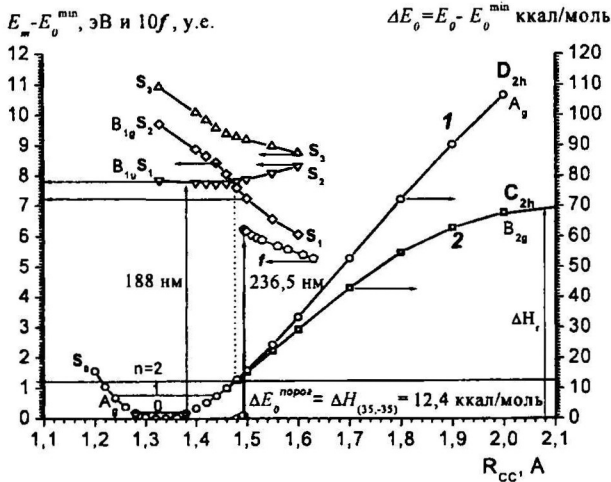


Рис. 15. Результаты MP2/aVDZ расчетов зависимостей от  $R_{CC}$   $E_m - E_0$  (CIS/aVDZ),  $\Delta E_0$  и  $f$  – расчетного (Opt=Z-matrix CASSCF(4,6)/6-31G\*) дипольного матричного элемента оптического перехода  $S_1 \leftarrow S_0$  (сила осциллятора) с оптимизацией геометрии при фиксированном  $R_{CC}$  (2) и с сохранением точечной группы симметрии  $D_{2h}(I)$ .

Методом конфигурационных взаимодействий CIS выполнены расчеты энергетических зазоров  $(E_m - E_0)^{срм}$ . Видно (рис. 15), что в окрестности  $R_{CC} = 1.47 \text{ \AA}$  и  $\Delta E_0^{porog} = 12,4$  ккал/моль существует коническое пересечение потенциальных кривых нижних возбужденных электронных состояний  $S_1$  и  $S_2$ , характерное для эффекта Яна-Теллера второго порядка.

В окрестности конического пересечения потенциальных кривых  $S_1$  и  $S_2$  расчетное значение  $\Delta E_0^{porog}$  (12,4 ккал/моль) совпадает со значением  $\Delta H_{(35,35)}$ , а  $(E_m - E_0)^{срм}$  соответствует экспериментальному значению длины волны (236,5 нм) в максимуме полосы поглощения света (рис. 13Б). Как показали расчеты энергии вертикальных переходов, максимум поглощения света на 490 нм соответствует неинтенсивному оптическому переходу  $T_1 \leftarrow S_0$ , возможному из-за спин-орбитальных взаимодействий. При дальнейшем увеличении  $R_{CC}$  до 2,1  $\text{ \AA}$  кривая 2 достигает предела диссоциации, расчетная энергия

которого (70 ккал/моль) с точностью погрешностей совпадает с экспериментально установленным значением энтальпии реакции (28)  $\Delta H_{r(28)} = 68,4 \pm 2$  ккал/моль (табл. 3).

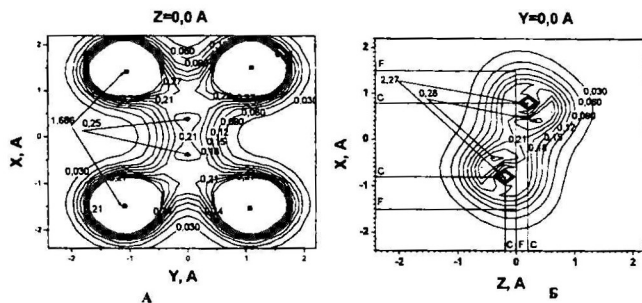


Рис. 16. Расчетное (CI/aVDZ) распределение электронной плотности для *анти*-конфигурации  $C_2F_4^{* (1)}$ : А – в плоскости XY; Б – в плоскости XZ. Начало координат X,Y,Z в центре оси связи CC, ось X проходит через центры атомов углерода, ось Y перпендикулярна оси X и плоскости XZ, а ось Z – перпендикулярна оси X и лежит в плоскости XZ.

*Анти*-конфигурационное вибронное состояние тетрафторэтилена обладает бирадикалоидными свойствами, так как между атомами углерода электронная плотность имеет два максимума (рис. 16) на расстоянии меньшем, чем длина связи CC.

Таким образом, благодаря эффекту Яна-Теллера второго порядка, становится возможным спонтанное понижение симметрии в образующихся вибронных состояниях с эквивалентными *анти*-конфигурационными структурами на  $S_0$  и  $S_1$ , что, согласно принципу Франка-Кондона, приводит к интенсивному поглощению света.

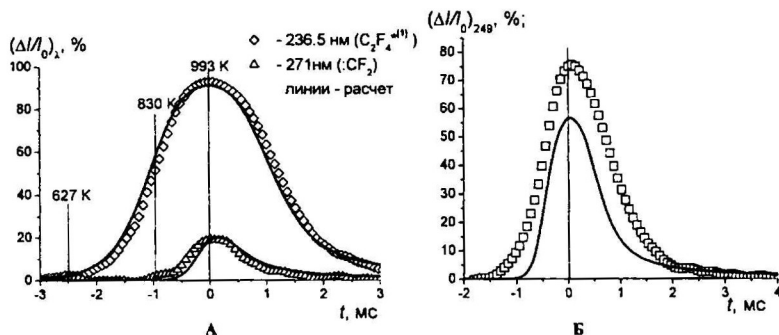


Рис. 17. Временные зависимости поглощения света: А – на 236,5 и 271,4 нм при пиролизе  $C_2F_4$  (5% об. в Ar) до конверсии  $Y=0,5\%$ ; Б - на 249 нм при пиролизе этой же смеси до конверсии 2,5%. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами равновесия (35,-35) и реакции (28,-28) из табл. 3.

Бирадикалоидная *анти*-конфигурация  $C_2F_4^{*(1)}$  (рис. 13Б) на  $\lambda=271$  нм свет не поглощает. Согласно теории (рис. 15), вибронное состояние  $C_2F_4^{*(1)}$  (рис. 16) должно поглощать свет раньше, чем дифторкарбен, который образуется в реакции (28'). Это подтверждается экспериментальными временными зависимостями поглощения света на 236,5 нм ( $C_2F_4^{*(1)}$ ) и 271 нм ( $:CF_2$ ) при пиролизе  $C_2F_4$  (рис. 17А). На 249 нм  $C_2F_4^{*(1)}$  начинает поглощать свет раньше (рис. 17Б), чем появляется расчетное для 249 нм поглощение света  $:CF_2$  (линия на рис. 17Б), поэтому экспериментально регистрируемый сигнал поглощения света на 249 нм (точки на рис. 17Б) является суммой сигналов  $:CF_2$  и  $C_2F_4^{*(1)}$ . Вот почему авторы работ, определявшие в ударных трубах значение энергии активации реакции (28) по поглощению света на 249 нм, получали существенное занижение значений энергии активации (47.08 и 55.69 ккал/моль) этой реакции. Другим экспериментальным подтверждением роли эффекта Яна-Теллера второго порядка в запрещенной по симметрии реакции димеризации  $:CF_2$  является поглощение света  $C_2F_4^{*(1)}$  на 236,5 и 490 нм при пиролизе ПФМЦП – низкотемпературного источника  $:CF_2$  (рис. 18А) и  $CF_3CF_2SiF_3$  – низкотемпературного источника  $:CFCF_3$  (схема 7).

Схема 7

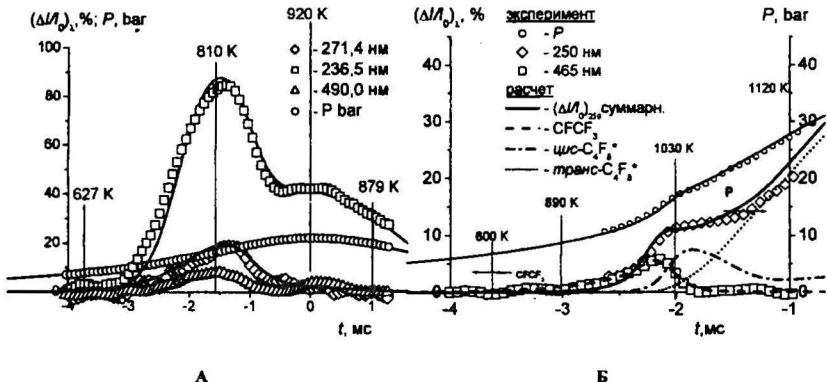
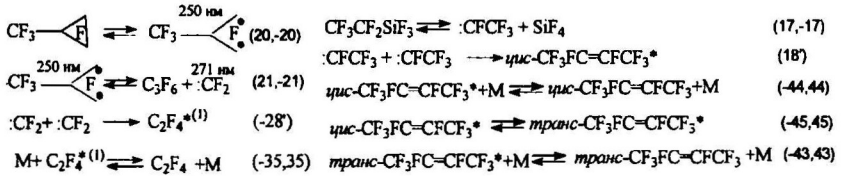


Рис. 18. Временные зависимости давления и поглощения света: А – на 236,5, 271 и 490 нм при пиролизе ПФМЦП (2,15% об. в Ar) в УАС-2 до полной конверсии; Б – на 250 и 465 нм при пиролизе  $CF_3CF_2SiF_3$  (1,2% об. в Xe). Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 1 - 3.

При  $T_{\max} = 800\text{K}$  пиролиз ПФМЦП протекает практически до полной конверсии с образованием только двух стабильных продуктов:  $\text{C}_3\text{F}_6$  и  $\text{C}_2\text{F}_4$ , в соотношении 2:1 (рис. 7А). При 810K (т.е. при полной конверсии ПФМЦП) поглощение света на длинах волн 236,5 и 490 нм регистрируется с вдвое большей интенсивностью, чем при нагреве образовавшегося  $\text{C}_2\text{F}_4$  до максимальной температуры в импульсе 920K (рис. 18А).

Таким образом, при димеризации  $:\text{CF}_2$  сначала в реакции  $(-28^\circ)$  (схема 7) образуется  $\text{C}_2\text{F}_4^{*(1)}$  с концентрацией вдвое большей, чем в равновесии (35,-35) при  $t=0$ , а затем в процессе релаксации  $(-35)$  образуются плоские молекулы  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Такой же механизм димеризации  $:\text{CFCF}_3$  в интервале температур 600-925K экспериментально подтвержден по «сверхравновесному» поглощению света на 250 нм (рис. 18Б) вибронным состоянием *цис*- $\text{C}_2\text{C}_4\text{F}_8^*$ , образующимся в реакции  $(18^\circ)$  при пиролизе  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SiF}_3$ .

В диапазоне температур промышленного пиролиза перфторолефинов только  $\text{C}_2\text{F}_4$  имеет низкое значение энтальпии распада на два синглетных карбена, а для более высших перфторолефинов энтальпии таких реакций (табл. 4) существенно выше энергии активации их распада (табл. 3).

Таблица 4. МР2/6-31G\* расчетные термодинамические параметры ( $\Delta S_r$ , кал/(моль К) и  $\Delta H_r$ , ккал/моль) реакций распада С=C связи на синглетные карбеновые фрагменты и  $\lg(A_{\infty}, \text{с}^{-1})$ .

Реакция	$\Delta S_r$	$\Delta H_r$	$\Delta S_r/4,576$	$\lg K_0$	$\lg A_{\infty}(\text{с}^{-1})$
$\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow :\text{CF}_2 + :\text{CF}_2$	43,4	70,6	9,49	4,58	16,68
$\text{C}_3\text{F}_6 \rightarrow ::\text{CF}_2 + :\text{CFCF}_3$	43,8	109,9	9,57	4,66	16,76
<i>l</i> - $\text{C}_4\text{F}_8 \rightarrow ::\text{CF}_2 + :\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	50,9	113,1	11,12	6,21	18,31
<i>транс</i> - $\text{C}_4\text{F}_8 \rightarrow ::\text{CFCF}_3 + :\text{CFCF}_3$	46,2	144,3	10,10	5,19	17,29
<i>цис</i> - $\text{C}_4\text{F}_8 \rightarrow ::\text{CFCF}_3 + :\text{CFCF}_3$	46,8	143,8	10,23	5,32	17,42
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{F}_8 \rightarrow ::\text{CF}_2 + :\text{C}(\text{CF}_3)_2$	47,2	153,4	10,31	5,33	17,43

Примечание:  $\lg K_{0\text{с}} = \Delta S_r/4,576 - \lg(82 \times 1000)$ . Величину  $\lg A_{\infty}$  оценивали по уравнению:  $\lg A_{\infty} = \lg K_{0\text{с}} + 12,1$ , где 12,1 – логарифм предэкспоненциального множителя константы скорости димеризации синглетных карбенов.

Это связано с распределением электронной плотности на  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющих С=C связи перфторированных олефинов (табл. 5).

Таблица 5. Расчетные (МР2/aug-cc-pVDZ) электронные заселенности по Малликену ( $N_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $N_{\sigma}$  и  $N_{\pi}$ ) на С=C связи и энергии ее распада на карбены в их основном электронном состоянии ( $D_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $D_{\sigma}$  и  $D_{\pi}$ ) (ккал/моль).  $D_{\pi}$  – расчетное значение барьера *цис-транс*-изомеризации,  $D_{\sigma} = D_{\text{C}=\text{C}} - D_{\pi}$  (Индексы для  $N$  и  $D$  обозначают С=C полную величину,  $\sigma$ -составляющую,  $\pi$ -составляющую).

Фторолефин	$N$	$N_{\sigma}$	$N_{\pi}$	$D_{\text{C}=\text{C}}$	$D_{\sigma}$	$D_{\pi}$
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	2,856	0,747	2,109	70,6	12,1	58,5
$\text{F}_3\text{C}-\text{FC}=\text{CF}_2$	3,650	1,582	2,068	109,9	49,4	60,5
<i>транс</i> - $\text{F}_3\text{C}-\text{FC}=\text{CF}-\text{CF}_3$	3,632	1,603	2,029	143,8	81,7	62,10
<i>цис</i> - $\text{F}_3\text{C}-\text{FC}=\text{CF}-\text{CF}_3$	3,769	1,750	2,019	144,3	82,0	62,31
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	3,920	1,976	1,944	164,2	99,2	65,0

Из данных табл. 5 видно, что в молекуле  $C_2F_4$  электронная плотность по Малликену на  $\sigma$ -составляющей  $C=C$  связи почти в два раза меньше, чем в  $C_3F_6$ . Это приводит к тому, что при близких значениях энергии  $\pi$ -связи энергия  $\sigma$ -составляющей в молекуле  $C_2F_4$  существенно меньше, чем во всех остальных перфторолефинах и этилене. Кроме того, эти данные свидетельствуют об электронно-донорных свойствах  $CF_3$ -группы. Поэтому приведенный на схеме 5 альтернативный механизм (d) распада  $C_3F_6$  на  $:CF_2$  и  $:CFCF_3$  можно исключить из рассмотрения.

### 5.3.2. Эффект Яна-Теллера второго порядка при скручивании $C=C$ связи

#### 5.3.2.1. Литературные сведения о механизме термической *цис-транс*-изомеризации олефинов

Судя по литературным источникам, с колебательного возбуждения, приводящего к скручиванию  $C=C$  связи, начинается движение по пути термической реакции *цис-транс*-изомеризации, запрещенной по симметрии. В этом разделе приводится обзор литературы посвященной дискуссии о механизме обхода этого запрета.

#### 5.3.2.2. Результаты неэмпирических квантово-химических расчетов *цис-транс*-изомеризации олефинов. Сопоставление с экспериментальными данными.

Как показали результаты квантово-химических расчетов (рис. 19), на градиентном пути термической реакции *цис-транс*-изомеризации  $FHC=CHF$  и  $H_2C=CH_2$  при сближении потенциальных кривых  $S_0$  и  $S_1$  тоже проявляется эффект Яна-Теллера второго порядка.

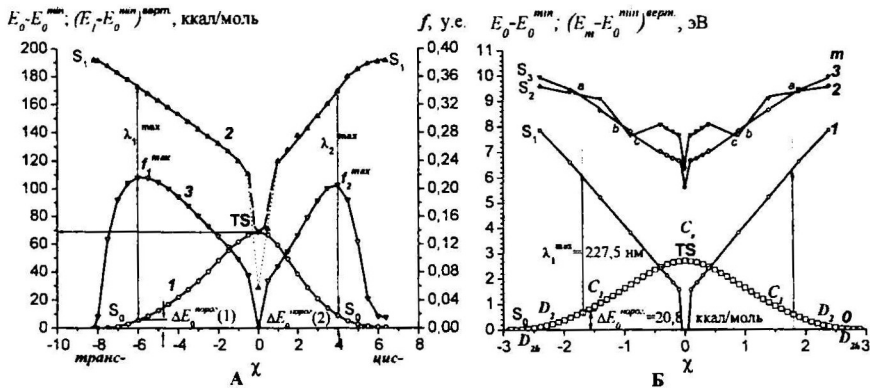


Рис. 19. Расчеты на пути реакции ( $\chi$ ) *цис-транс* изомеризации: А –  $FHC=CHF$ : 1 –  $E_0-E_0^{min}$ ; 2 –  $(E_1-E_0^{min})^{всрм}$ ; 3 – сила осциллятора  $f$  (усл. ед.).  $\lambda^{max}$  – расчетная длина волны поглощаемого света, соответствующая  $(E_1-E_0)^{всрм}$  при  $f^{max}$  и  $\Delta E_{порог}^{порог}$ ; Б –  $H_2C=CH_2$ : 0 –  $E_0-E_0^{min}$ ; 1 –  $(E_1^{всрм}-E_0^{min})$ ; 2 –  $(E_2^{всрм}-E_0^{min})$ ; 3 –  $(E_3^{всрм}-E_0^{min})$ . Строчными латинскими буквами отмечены пересечения  $S_2$  и  $S_3$ .  $\lambda^{max}$  – расчетная длина волны поглощаемого света, соответствующая  $(E_1-E_0)^{всрм}$  при  $(E_2^{всрм}-E_0^{min}) = (E_3^{всрм}-E_0^{min})$  и  $\Delta E_{порог}^{порог}$ .

Видно (рис. 19А), что *цис*- и *транс*-изомеры FHC=CHF разделены энергетическим барьером с переходным состоянием TS (кривая 1). Кривая 1 существенно несимметрична из-за поляризации С-С связи в несимметричном переходном состоянии TS при безразмерной координате реакции  $\chi=0$ . Ход кривой 2 показывает, что разность энергий ( $E_1 - E_0$ )<sup>exp</sup> между  $S_1$  и  $S_0$  по мере приближения к переходному состоянию монотонно убывает, однако, в окрестности TS, судить о величине этой разности в рамках приближения Борна-Оппенгеймера было бы некорректно. Видно, что при  $\chi=0$  расчет даст значение энергии на адиабатической потенциальной кривой 2 ( $S_1$ ) примерно на 40 ккал/моль меньше, чем на потенциальной кривой 1 ( $S_0$ ). Отметим, что потенциальная кривая 2 рассчитывалась методом CIS при вертикальных одноэлектронных переходах для конфигураций, тождественных на  $S_0$ . Расчет (CASSCF(4,6)/6-31G\*) оптимизированной конфигурации в глобальном минимуме на ППЭ  $S_1$  показал, что его энергия не на 40, а на 63 ккал/моль больше энергии TS. Это значение в 2,6 раза больше энергии ZPC в этом переходном состоянии. Поэтому при более высокой температуре (энергии  $E_0 - E_0^{min}$ ) увеличение энергии колебательных квантов на  $S_0$  и  $S_1$ , не учитываемое в данных расчетах, должно приводить к динамическому коническому пересечению этих ППЭ.

Кривая 3 на рис. 19А иллюстрирует принципиально важный результат: сила осциллятора оптического перехода  $S_1 \leftarrow S_0$  ( $f$ ) при движении по координате реакции от одного изомера к другому имеет максимум независимо от того, какой из изомеров является исходным. Каждому максимуму силы осциллятора соответствует свое значение  $(E_1 - E_0)$ <sup>exp</sup> между кривыми 2 и 1, которое характеризует расчетное значение длины волны  $\lambda^{max}$  максимума полосы поглощаемого света нагретым изомером. Это поглощение света появляется при скручивании С=С связи по достижении на кривой 1 соответствующих значений пороговых энергий  $\Delta E_0^{poroz}(1)$  и  $\Delta E_0^{poroz}(2)$ , которые меньше энергии TS и должны быть равны соответствующим экспериментальным значениям энтальпии колебательного возбуждения каждого *транс*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>\* и *цис*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>\*, поглощающего свет на длинах волн  $\lambda_1^{max}$  и  $\lambda_2^{max}$ .

Появление при нагревании новых интенсивных полос в электронном спектре поглощения света молекулой олефина возможно только, если по какой-либо причине произошло такое изменение симметрии молекулы, при котором тождественны геометрии в ее электронных состояниях  $S_0$  и  $S_1$  (согласно принципу Франка-Кондона). При максимальных значениях силы осциллятора деформированная молекула FHC=CHF имеет точечную группу симметрии  $C_1$ , которая ниже, чем у *цис*-(C<sub>2v</sub>) и *транс*-(C<sub>2h</sub>) изомеров в минимумах  $S_0$ . Её точечная группа симметрии тождественна точечной группе симметрии  $C_1$  в минимуме  $S_1$ . Понижение симметрии на ППЭ  $S_0$  при уменьшении энергетического зазора

$(E_1 - E_0)^{вир}$ , превышающего энергию колебательного кванта  $h\nu^{колеб}$ , характерно для эффекта Яна-Теллера второго порядка.

Этот эффект проявляется и при скручивании С=С связи этилена на пути его вырожденной реакции *цис-транс*-изомеризации (рис. 19Б). Видно, что при этом происходит коническое пересечение потенциальных кривых  $S_2$  и  $S_3$ . По сравнению с сильно несимметричным путем реакции  $FHC=CHF$ , путь вырожденной реакции *цис-транс*-изомеризации  $C_2H_4$  более симметричен. Однако, из-за пирамидализации АО одного атома углерода в переходном состоянии, двугранный угол  $H(1)C(1)C(2)H(4)$  равен  $83^\circ$ , а не  $90^\circ$ . Аналогичные исследования для  $C_2F_4$  показали сильную несимметричность переходного состояния его вырожденной реакции *цис-транс*-изомеризации.

Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при спектральном исследовании термической реакции *транс-цис*-изомеризации  $2-C_4F_8$  (рис. 20Б) и нагреве  $C_2H_4$  (рис. 20А) до температур, характерных для реакции *цис-транс*-изомеризации  $DHC=CHD$ .

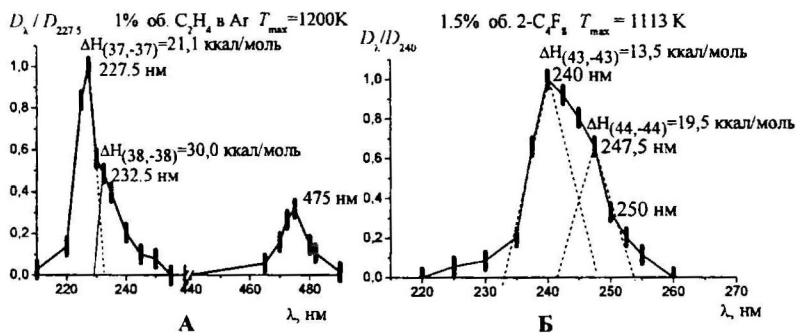


Рис. 20. Спектры вибронных состояний: А –  $C_2H_4^{*(1)}$  (227 нм) и  $C_2H_4^{*(2)}$  (232,5 нм); Б – *транс*- $2-C_4F_8^*$  (240 нм) и *цис*- $2-C_4F_8^*$  (247,5 нм).

Действительно, как видно из табл. 3 и рис. 20, для *транс*- $2-C_4F_8^*$  –  $\Delta H_{(43,-43)}=13,5\pm 0,5$  ккал/моль  $=\Delta E_0^{порог}(1)$  и  $\lambda_1^{max}=240$  нм, а для *цис*- $2-C_4F_8^*$  –  $\Delta H_{(44,-44)}=19,5\pm 0,5$  ккал/моль  $=\Delta E_0^{порог}(2)$  и  $\lambda_2^{max}=247,5$  нм, а также для  $C_2H_4^{*(1)}$  –  $\Delta H_{(37,-37)}=21,1\pm 0,5$  ккал/моль  $\approx \Delta E_0^{порог}$  и  $\lambda_1^{max}=227,5$  нм (рис. 20Б), а для  $C_2H_4^{*(2)}$  –  $\Delta H_{(38,-38)}=30,0\pm 0,5$  ккал/моль  $=\Delta E_0^{порог}(2)$  и  $\lambda_2^{max}=232,5$  нм.

Согласно данным анализа продуктов методом ГЖХ в исследованном интервале температур протекает только *транс-цис*-изомеризация  $2-C_4F_8$  (рис. 21А). Других стабильных продуктов не образуется. По данным (рис. 21А) определена константа равновесия (34,-34) (табл. 3).

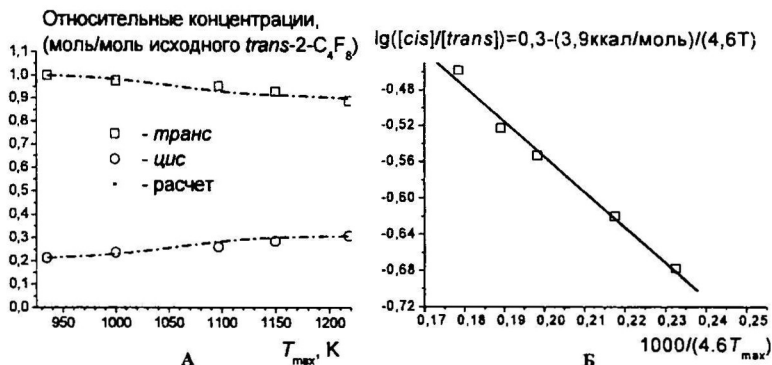


Рис. 21. А – зависимость относительных концентраций *цис*- и *транс*-изомеров 2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> от  $T_{\max}$ . Исходная смесь: *транс*-2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (1,26% об.) и *цис*-2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (0,27% об.) в Аг. Точки – эксперимент, линии – кинетический расчет с параметрами реакций (34) и (-34) из табл. 3; Б – зависимость логарифма отношения концентраций *цис*- и *транс*-изомеров 2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> от  $T_{\max}$ .

Обработка данных для длин волн 235, 237,5 и 240 нм (рис. 21Б), привела к одному и тому же значению энтальпии  $\Delta H_{(43,-43)} = 13,0 \pm 0,5$  ккал/моль. Это значит, что при  $\lambda = 235 \div 240$  нм свет поглощают одни и те же короткоживущие частицы, которые обозначены *транс*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>\* и образование которых отнесено к процессу (43,-43) (табл. 3). Подобная обработка для длин волн 247,5, 250 и 252,5 нм также привела к одинаковому, но другому значению энтальпии:  $\Delta H_{(44,-44)} = 19,0 \pm 0,5$  ккал/моль (табл. 3). Это значит, что при  $\lambda = 247,5 \div 252,5$  нм свет поглощают другие короткоживущие частицы, которые обозначены *цис*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>\* и образование которых отнесено к процессу (44,-44) (табл. 3). Для длин волн 242,5 и 245 нм получены промежуточные значения энтальпий, что свидетельствует о перекрывании в этой области длин волн спектров *цис*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>\* и *транс*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>\*. Небольшие значения энтальпии процессов (43,-43) и (44,-44) практически исключают образование в них типичных короткоживущих интермедиатов: карбенов, радикалов и бирадикалов, тем более, что, даже при 1200К, продукты реакций с их участием ГЖХ не обнаруживаются. Аналогичная обработка данных для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> также показала наличие двух вибронных состояний этих этиленов (табл. 3), одно из которых образуется при растяжении, а другое – при скручивании С=C связи.

Сравнение расчетных энергетических барьеров и энтропийных членов реакции *цис*-*транс*-изомеризации со значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя ее константы скорости, полученными по экспериментальным данным, свидетельствует о некотором завышении значений расчетных энергетических барьеров по сравнению с энергиями активации (табл. 6).

Таблица 6. Сравнение расчетных значений барьера ( $\Delta(E+ZPC)[TS]$ ) и логарифма энтропийного члена ( $\lg A_{\infty}[c^{-1}]$ ) реакции *цис-транс*-изомеризации фторолефинов с экспериментальными значениями энергии активации  $E_a$  и логарифма предэкспоненциального множителя ( $\lg k_0[c^{-1}]$ ).

Реакция	$\Delta S/4,576$	$\lg A_{\infty}(c^{-1})$ при 1000K	$\Delta(E+ZPC)[TS]$ , ккал/моль	$\lg k_0(c^{-1})$	$E_a$ , ккал/моль
$H_2C=CH_2 \rightarrow H_2C=CH_2$	-0,77	12,98	65,31	13,0 $\pm$ 0,1	65,1 $\pm$ 1,0
<i>Cis</i> -FHC=CHF $\rightarrow$ <i>Trans</i> -FHC=CHF	-0,20	13,55	66,74	13,2 $\pm$ 0,1	62,8 $\pm$ 1,0
<i>Trans</i> -FHC=CHF $\rightarrow$ <i>Cis</i> -FHC=CHF	0,12	13,87	65,03	12,98 $\pm$ 0,1	60,1 $\pm$ 1,0
$F_2C=CF_2 \rightarrow F_2C=CF_2$	-0,35	13,41	58,46		
<i>Cis</i> -CF <sub>3</sub> FC=CFCF <sub>3</sub> $\rightarrow$ <i>Trans</i> -CF <sub>3</sub> FC=CFCF <sub>3</sub>	-0,58	13,18	62,10	13,55 $\pm$ 0,1	56,9 $\pm$ 1,0
<i>Trans</i> -CF <sub>3</sub> FC=CFCF <sub>3</sub> $\rightarrow$ <i>Cis</i> -CF <sub>3</sub> FC=CFCF <sub>3</sub>	-1,82	11,93	62,31	13,60 $\pm$ 0,1	54,4 $\pm$ 1,0

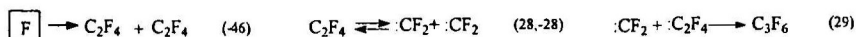
Примечание. Величину  $\lg A_{\infty}(1000K)$  оценивали по уравнению:  $\lg A_{\infty}(T) = 10,753 + \Delta S/4,576 + \lg T$ , где  $\Delta S$  - разность энтропий исходного реагента и переходного состояния.

Таким образом, на примере неэмпирических квантово-химических расчетов пути реакции *цис-транс*-изомеризации FHC=CHF, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, данных кинетической спектроскопии реагирующей смеси изомеров 2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, а также при нагреве C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> показано, что при скручивании C=C связи олефинов проявляется эффект Яна-Теллера второго порядка. Значение этих результатов состоит в том, что они объясняют детальный механизм широко распространенных в химии и биохимии запрещенных по симметрии термических процессов *цис-транс*-изомеризации соединений с C=C связями физическими эффектами Яна-Теллера первого и второго порядков.

#### 5.4. Образование вибронных состояний тетрафторэтилена при распаде перфтортетраметилена, генерированного при обратимом 2+2 циклоэлиминировании октафторциклобутана

При пиролизе *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> в УАС-1 ( $T_{max} = 1000-1100K$ ) в мономолекулярном процессе (-46) (табл. 3) 2+2 циклоэлиминирования образуется только C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (рис. 22А). При  $T_{max} = 1100-1230K$ , вплоть до конверсии 32%, кроме C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, еще зарегистрирован и C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, а перфторбутенов C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> не обнаружено (схема 8).

Схема 8



При различных начальных концентрациях *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>,  $T_{max} = 1050 \div 1225K$  и конверсии 0÷32% температурные зависимости относительного выхода C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> совпадают, а выхода C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> - нет (рис. 22А). Совпадение кинетических расчетов и результатов экспериментов (рис. 23А и 22Б) подтверждает, что образование C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> протекает по мономолекулярной реакции (-46) 2+2 циклоэлиминирования *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, и что C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> не образуется в мономолекулярной реакции альтернативного распада *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>. Поэтому гексафторпропилен является вторичным продуктом, образующимся по бимолекулярной реакции (29) (схема 8).

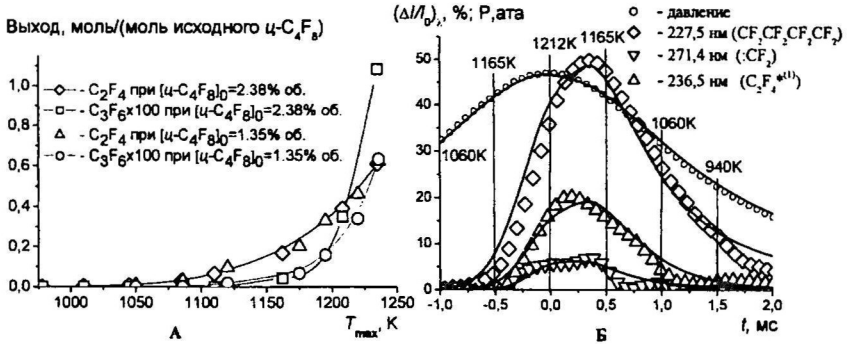


Рис. 22. А – температурные зависимости выхода продуктов пиролиза  $\text{цикло-C}_4\text{F}_8$  (1.36% об. и 2.38% об. в Ar) при  $T_{\text{max}} = 950\text{--}1225 \text{ K}$  и  $P_{\text{max}} = 35\text{--}92 \text{ ата}$ ; Б – временные зависимости поглощения света на 227.5, 236.5 и 271.4 нм, при пиролизе  $\text{цикло-C}_4\text{F}_8$  (1% об. в Ar). Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 3.

При двух разных температурах пиролиза  $\text{цикло-C}_4\text{F}_8$  в спектре поглощения света короткоживущими частицами относительные плотности поглощения света на 227,5 нм не изменяются (рис. 23А). Поэтому на этой длине волны поглощают свет частицы одной и той же природы, появляющиеся первыми по времени ( $t = -1 \text{ мс}$  и  $T(t) = 1060 \text{ K}$ ) (рис. 22Б). По этой причине они отнесены к первичному 1,4-бирадикалу – перфтортетраметилену ( $1,4\text{-C}_4$ ), образуемому в реакции (-48) (схема 9).

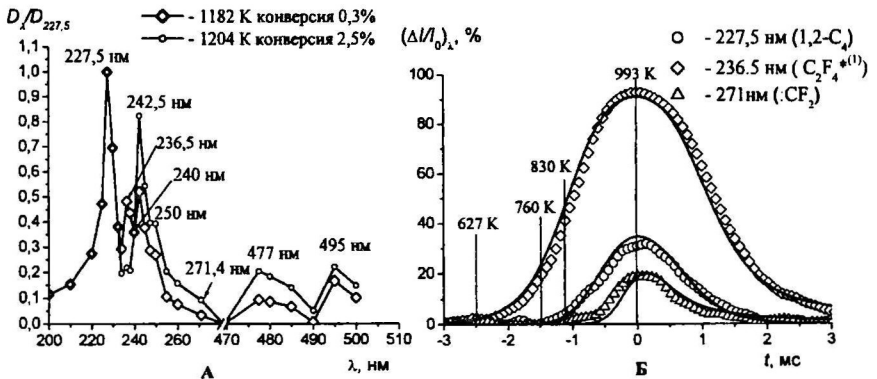
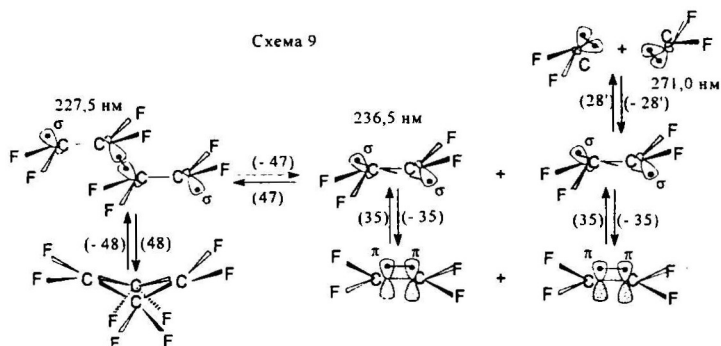


Рис. 23. А – спектры поглощения интермедиатов при пиролизе  $\text{цикло-C}_4\text{F}_8$  (1% об. в Ar) до  $T_{\text{max}} = 1109 \text{ K}$  и  $T_{\text{max}} = 1174 \text{ K}$ ; Б – временные зависимости поглощения света на 227.5, 236.5 и 271.4 нм при 2+2 циклодимеризации  $\text{C}_2\text{F}_4$  (5% об. в Ar). Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 3.



Поглощение света на 236,5 нм ( $C_2F_4^{*(1)}$ ) и 271 нм ( $:CF_2$ ) (рис. 22Б) появляется практически одновременно ( $t = -0,5$  мс и  $T(t) = 1165$ К). При этой температуре, судя по аррениусовским параметрам, приведенным в табл. 3, константы скорости мономолекулярных реакций (-47) и (28') на схеме 9 соизмеримы. При соизмеримых значениях стационарных концентраций 1,4- $C_4$  и  $C_2F_4^{*(1)}$  времена появления последнего и  $:CF_2$  близки.

При 2+2 циклодимеризации  $C_2F_4$  (рис. 23Б) первым по времени ( $t = -2,5$  мс и  $T(t) = 627$  К) появляется поглощение света на 236,5 нм ( $C_2F_4^{*(1)}$ ), а вторым ( $t = -1,5$  мс и  $T(t) = 760$  К) – на 227,5 нм (1,4- $C_4$ ), и только при  $t = -1,15$  мс и  $T(t) = 830$ К появляется поглощение света на 271 нм ( $:CF_2$ ). Согласно принципу микроскопической обратимости это означает, что при пиролизе *цикло*- $C_4F_8$  вторичной короткоживущей частицей является  $C_2F_4^{*(1)}$ , которая образуется во вторичной реакции (-47) распада 1,4- $C_4$ . Третьим короткоживущим интермедиатом является карбен  $:CF_2$ , который образуется не в реакции гомолиза С-С связи 1,4- $C_4$ , а, как уже было показано, при распаде вибронных состояний  $C_2F_4^{*(1)}$  в реакции (28'). Так как в этих вибронных состояниях АО углеродов пирамидализованы, то в обратном процессе 2+2 циклодимеризации образование трансoidной структуры перфторированного 1,4- $C_4$  при димеризации  $C_2F_4^{*(1)}$  протекает практически без энергетического барьера (табл. 3 и рис. 24Б).

Квантово-химические MP2/6-31G\* и MP2/aug-cc-pVDZ расчеты (табл. 7) показали, что циклизация 1,4- $C_4$  в реакции (48) осуществляется через *гош*-структуру переходного состояния  $TS_{гош}$ . При решении обратной кинетической задачи по временным зависимостям поглощения света (рис. 22Б и рис. 23Б) определены аррениусовские параметры этих элементарных стадий (табл. 3), которые практически совпали с их значениями, полученными квантово-химическими расчетами энергетической диаграммы

2+2 циклолиминирования *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (рис. 24А), подтверждая правильное отнесение поглощения света на 227,5 нм к 1,4-C<sub>4</sub>.

Таблица 7. Расчетные относительные энергии  $\Delta(E+ZPC)$ , энтропии (S) и энтальпии ( $\Delta H_f(OK)$ ) структур при 2+2 циклолиминировании *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>.

Структура	E <sub>0</sub> , а.е.	E <sub>1</sub> , а.е.	ZPC, а.е.	$\Delta(E_1+ZPC)$ ( $\Delta(E_0+ZPC)$ ) ккал/моль	S(OK), ккал/моль К	$\Delta H_f(OK)$ ккал/моль
<i>цикло</i> -C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	-948,7812	-949,1829	0,051408	0,0 (0,0)	93,50	(-373,3)-372,4
<i>Транс</i> -бирадикал	-948,6809	-949,0824	0,045323	59,2 (59,1)	98,31	(-314,0)-313,3
<i>TS-транс</i>	-948,6548	-949,0453	0,045481	74,5 (75,6)	98,16	(-298,7)-296,8
<i>TS-гош</i>	-948,6721	-949,0734	0,044617	64,4 (65,0)	96,94	(-308,8)-308,2
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> * <sup>(1)</sup> + C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> * <sup>(1)</sup>	-948,6426	-949,0430	0,043228	82,6 (82,0)	146,27	(-290,6)-290,6
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-948,6818	-949,0822	0,043228	58,0 (57,2)	143,82	(-315,2)-315,2

Примечание. Величины S, E<sub>0</sub>, ZPC и значения в скобках – MP2/6-31G\*, а E<sub>1</sub> – MP2/aug-cc-pVDZ.

$\Delta(E_1+ZPC)$ , ккал/моль

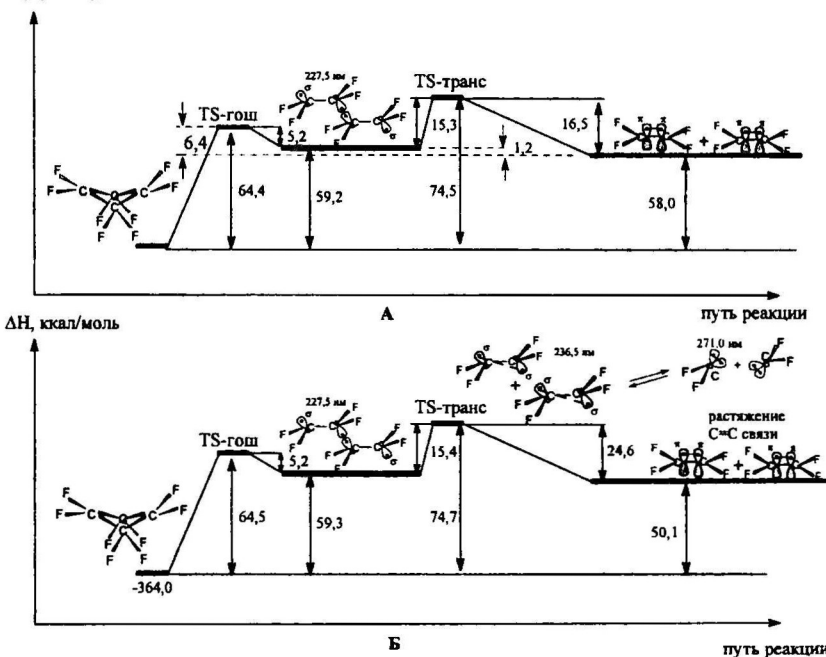


Рис. 24. Сравнение энергетических диаграмм реакции 2+2 циклолиминирования *цикло*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>: А – по данным MP2/aug-cc-pVDZ расчетов; Б – по экспериментальным данным при решении обратной кинетической задачи (табл. 3).

Видно, что диаграммы на рис. 24А и 24Б практически совпадают. Различие состоит в том, что расчетные значения ( $\Delta H_f = 58,0$  ккал/моль, и  $\Delta(E_0+ZPC) = 16,5$  ккал/моль)

отличаются от экспериментальных ( $\Delta H_f = 50,1$  ккал/моль, и  $E_{(46)} = 24,6$  ккал/моль) на 8 ккал/моль. Такая высокая погрешность, по-видимому, связана с погрешностью расчетов структур  $C_4F_8$ , содержащих в два раза больше электронов, чем в структурах  $C_2F_4$ .

Несмотря на то, что из-за высокой концентрации плоских конфигураций молекулы  $C_2F_4$  при атаке на них вибронных состояний  $C_2F_4^{*(1)}$  скорость образования 1,4-бирадикала казалось бы должна быть выше, все-таки реакция димеризации  $C_2F_4^{*(1)}$  оказывается предпочтительней из-за отсутствия запрета по симметрии, стерических затруднений и нулевого энергетического барьера. Квантово-химические расчеты подтверждают, что геометрия вибронных состояний  $C_2F_4^{*(1)}$  близка к геометрии соответствующих фрагментов переходного состояния *транс*-TS. Разность относительных энергий  $2C_2F_4^{*(1)}$  и  $2C_2F_4$  (табл. 3) просто равна значению энергии активации 2+2 циклодимеризации (рис. 24Б), что свидетельствует о нулевом барьере их димеризации.

Таким образом, показано, что при термической 2+2 циклодимеризации олефинов изменение орбитальной симметрии в реакции образования *транс*-1,4-бирадикала становится возможным из-за эффекта Яна-Теллера второго порядка. В результате этого эффекта сначала образуются бирадикалоидные вибронные состояния олефинов с пониженной орбитальной симметрией, а затем, практически без энергии активации, протекает разрешенная по симметрии их димеризация с образованием *транс*-1,4-бирадикала.

## Глава 6. СОГЛАСОВАННЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СИНГЛЕТНЫХ КАРБЕНОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ФТОР- И ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ И АЛКАНОВ

Ниже обсуждаются экспериментальные и теоретические данные пиролиза  $C_3F_{12}$  и олефинов ( $C_3F_6$ , 1- $C_4F_8$ , 2- $C_4F_8$  и  $C_2F_3Cl$ ), свидетельствующие о роли согласованных реакций с участием синглетных карбенов.

### 6.1. Литературные сведения о термодимических и кинетических параметрах согласованных реакций фтор- и хлорзамещенных этанов и олефинов без участия и с участием карбенов

Приводятся данные из литературных источников о термодимических и кинетических параметрах согласованных реакций 1,2- и 1,1-дегидрогалогенирования, 1,2-сдвигов заместителей во фтор- и хлорзамещенных олефинах и карбенах, экструзии и внедрения в  $\sigma$ -связи синглетных карбенов.

### 6.2. Результаты *ab initio* расчетов 1,2-сдвига заместителей у $C=C$ связи перфторолефинов и в изомерных им карбенах

Квантово-химическими методами выяснена причина отсутствия карбена  $:CF_2CF_2$ , изомерного  $C_2F_4$ , в термическом процессе высокотемпературного синтеза  $C_3F_6$ .

Исследование градиентного пути реакции 1,2-сдвига атома F в  $C_2F_4$  (рис. 25) показало, что она протекает с понижением симметрии в результате эффекта Яна-Теллера второго порядка. Расчетные значения предэкспоненциального множителя ( $10^{13,52}$ ) и энергии барьера (74,2 ккал/моль) (табл. на рис. 25) мономолекулярной реакции 1,2-сдвига атома F в  $C_2F_4$  таковы, что константа скорости реакции разрыва C=C связи примерно на три-четыре порядка больше (табл. 3).

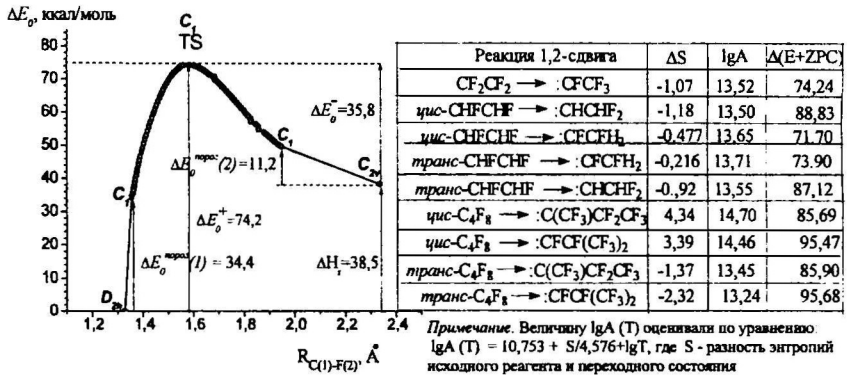


Рис. 25. Расчетные (IRC(MP2/6-31G\*)) зависимости от  $R_{C(1)F(2)}$  энергии и точечной группы симметрии промежуточных конфигураций на пути реакции 1,2-сдвига атома F(2) в  $C_2F_4$  и расчетные значения аррениусовских параметров этой реакции для других перфторолефинов.

Поэтому при пиролизе  $C_2F_4$  1,2-сдвиг атома F не может конкурировать с распадом C=C связи. Расчетные значения аррениусовских параметров константы скорости реакции 1,2-сдвигов заместителей в изомерах 2- $C_4F_8$  также таковы, что их константы скорости (табл. на рис. 25) всегда меньше констант скорости реакций (-30) и (-31) распада этих изомеров на  $C_3F_6$  и  $:CF_2$  (табл. 3)

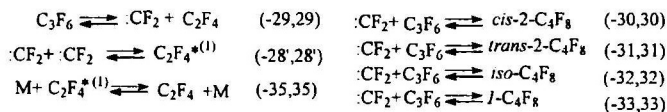
Таким образом, причиной отсутствия карбенов, изомерных перфторолефинам, в термических процессах взаимопревращений последних является неконкурентноспособность этого канала из-за низкого энтропийного фактора и высокого энергетического барьера по сравнению с другими каналами пиролиза перфторолефинов. В случае не полностью фтор- и хлорзамещенных олефинов, как например  $C_2F_3H$ , с более высокой энергией C=C связи при более низком энергетическом барьере 1,2-сдвига заместителей, эта реакция становится возможной (рис. 5, табл. 1).

### 6.3. Реакции экструзии :CF<sub>2</sub> из CF<sub>3</sub>-групп перфторированных олефинов и алканов

#### 6.3.1. Пиролиз гексафторпропилена

Первичным продуктом гомогенного пиролиза C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> в УАС-1 является C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, который начинает появляться при T<sub>max</sub> = 1450K и только при T<sub>max</sub> = 1525K практически одновременно появляются следы *n*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> и *изо*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (рис. 26А). Видно, что вплоть до 1650K, температурные зависимости конверсии C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> и выхода C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> практически совпадают ввиду того, что, образующийся в первичной реакции (-29) карбен :CF<sub>2</sub> полностью перехватывается избытком исходного C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> с образованием перфторбутенов в реакциях (-30)÷(-33) и практически не участвует в реакции (-28') (схема 10).

Схема 10



В табл. 3 приведены аррениусовские параметры реакций, полученные при решении обратной кинетической задачи по экспериментальным температурным зависимостям выходов продуктов гомогенного пиролиза C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> по схеме 10. Для подтверждения реальности этих реакций необходимо экспериментально доказать наличие в зоне пиролиза C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> карбена :CF<sub>2</sub>. Поэтому был проведен пиролиз C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> в УАС-2.

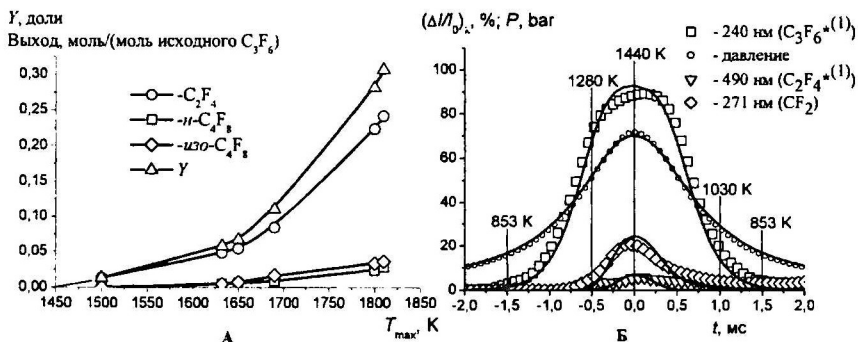


Рис. 26. А – температурные зависимости конверсии и выхода продуктов пиролиза C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> (0.55% об. в Ar) в УАС-1 при T<sub>max</sub> = 1500-1820 K и P<sub>max</sub> = 61-100 ата; Б – временные зависимости давления и относительного поглощения света на 240, 490 и 271 нм при пиролизе C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> (1% об. в Ar) в УАС-2 до T<sub>max</sub>=1440 K. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ параметрами из табл. 3.

Как видно на рис. 26Б, первым объектом, поглощающим свет на 240 нм при пиролизе C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> до температуры, при которой появляется только один продукт - C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, начиная с t = -1,5

мс и  $T(t) = 853\text{K}$ , появляется его *анти*-конфигурация  $\text{C}_3\text{F}_6^{*(1)}$  с бирадикалоидными свойствами. И только при  $t = -0,5$  мс и  $T(t) = 1280\text{K}$  практически одновременно появляется поглощение света на 271 нм, характерное для  $:\text{CF}_2$ , и на 490 нм, характерное для *анти*-конфигурации  $\text{C}_2\text{F}_4^{*(1)}$  с бирадикалоидными свойствами, образующейся в элементарном изменении ( $-28^\circ$ ) при димеризации  $:\text{CF}_2$  (схема 10). При таком поведении поглощения света объектами исследования возникает вопрос: участвует ли *анти*-конфигурация  $\text{C}_3\text{F}_6^{*(1)}$  в реакции появления  $:\text{CF}_2$ ? Кинетическая обработка временных зависимостей поглощения света с помощью ММКЭ при аррениусовских параметрах элементарных стадий, представленных в табл. 3, прекрасно описывает эксперимент по схеме 10, что может быть косвенным доказательством того, что экструзия  $:\text{CF}_2$  не происходит из вибронного состояния  $\text{C}_3\text{F}_6^{*(1)}$ . Результаты MP2/6-31G\* расчетов (рис. 27) тоже подтвердили это.

На расчетном пути реакции экструзии  $:\text{CF}_2$  из  $\text{CF}_3$ -группы  $\text{C}_3\text{F}_6$  (рис. 27) длина связи  $\text{C}=\text{C}$  практически не изменяется даже при достижении значения относительной энергии  $\Delta E_0 + \Delta ZPC = 55,0$  ккал/моль. Эта энергия существенно больше, чем определенные по экспериментальным данным значения энтальпии появления вибронных состояний  $\text{C}_3\text{F}_6^{*(1)}$  при растяжении  $\text{C}=\text{C}$  связи ( $\Delta H_{(39,39)} = 11,5$  ккал/моль) и  $\text{C}_3\text{F}_6^{*(2)}$  при ее скручивании ( $\Delta H_{(40,40)} = 16,5$  ккал/моль). Анализ колебательных мод  $\text{C}_3\text{F}_6$  показал, что конфигурация с  $\Delta E_0 + \Delta ZPC = 55,0$  ккал/моль (рис. 28) представляет собой деформированную молекулу  $\text{C}_3\text{F}_6$  с колебательно возбужденной  $\text{CF}_3$ -группой и с практически неизменной длиной  $\text{C}=\text{C}$  связи.

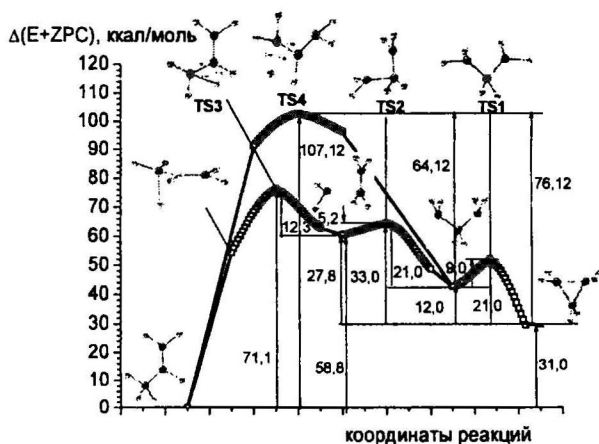


Рис. 27. Расчетная (IRC(MP2/6-31G\*)) энергетическая диаграмма альтернативных реакций синтеза и распада в молекулярных системах  $\text{C}_3\text{F}_6$ .

Из этого следует, что на пути реакции экструзии не образуются зарегистрированные по поглощению света вибронные состояния  $C_3F_6^{*(1)}$  и  $C_3F_6^{*(2)}$ . Малый расчетный энергетический барьер (12,3 ккал/моль, рис. 27) обратной реакции (29) внедрения  $:CF_2$  в C-F связь  $C_2F_4$  при практически неизменной расчетной длине C=C связи свидетельствует о том, что и его вибронные состояния  $C_2F_4^{*(1)}$  и  $C_2F_4^{*(2)}$  (табл. 3) также не участвуют в согласованной реакции (29).

Альтернативный расчетный путь пиролиза  $C_3F_6$  через образование промежуточного 1,3-бирадикала со структурой переходного состояния TS4 (рис. 28) имеет барьер в 107,1 ккал/моль и не может конкурировать с реакцией (-29). Поэтому исключение из рассмотрения канала (b) на схеме 5 подтверждено не только экспериментально (Глава 4), но и теоретически. Согласно результатам квантово-химических расчетов (рис. 27), из всех рассмотренных альтернативных механизмов схемы 5 только реакция (c) – распада  $C_3F_6$  по механизму согласованной экструзии  $:CF_2$  из  $CF_3$ -группы – обладает наименьшим энергетическим барьером (71,1 ккал/моль). Таким образом, механизм этой реакции и экструзии  $:CF_2$  из  $CF_3$ -группы перфторолефинов протекает через трехцентровое переходное состояние TS3 (рис. 28) без деградации C=C связи олефинов.

### 6.3.2. Пиролиз перфторбутена-2

При  $T_{max} = 870$ -1200K (рис. 28А) протекает только реакция (34,-34) (табл. 3) *транс-цис*-изомеризации 2- $C_4F_8$ , более тонкий механизм которой представлен на схеме 11.

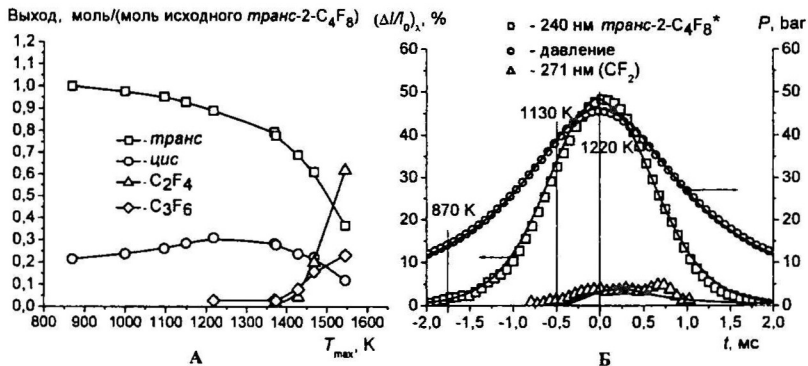
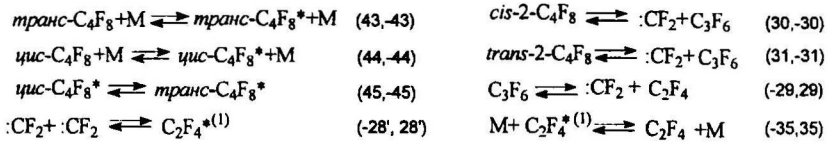


Рис. 28. А – температурные зависимости выхода продуктов пиролиза изомеров 2- $C_4F_8$  (1.26% об. *транс*-2- $C_4F_8$  и 0.27% об. *цис*-2- $C_4F_8$  в Ar) при  $T_{max} = 1100$ -1550 K и  $P_{max} = 44$  - 110 ата; Б – временные зависимости давления и относительного поглощения света на 240 и 271 нм при  $T_{max} = 1220$ K. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 3.

Схема 11



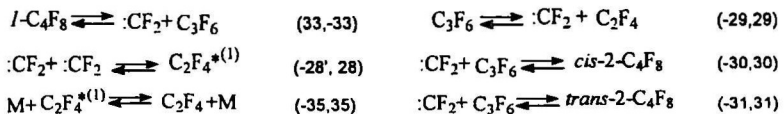
При  $T_{\max} > 1200\text{K}$  изомеры 2- $C_4F_8$  начинают распадаться с образованием двух стабильных продуктов:  $C_2F_4$  и  $C_3F_6$ . При  $T_{\max} = 1375\text{K}$  соотношение этих продуктов близко к 1:2, косвенно подтверждая, что в первичных стадиях (30) и (31) распада изомеров 2- $C_4F_8$  образуются  $:CF_2$  и  $C_3F_6$ . Однако при более высоких температурах, при которых в реакции (-29) распадается и образующийся  $C_3F_6$ , выход  $C_2F_4$  становится больше, чем  $C_3F_6$ .

Первым объектом, поглощающим свет на 240 нм, при пиролизе смеси изомеров 2- $C_4F_8$ , начиная с  $t = -1,75$  мс и  $T(t) = 870\text{K}$ , в процессе (43, -43) появляется его вибронное состояние *транс*-2- $C_4F_8^*$ , участвующее в реакции *транс-цис* изомеризации (рис. 28Б и схема 11). И только при достижении  $t = -0,5$  мс и  $T(t) = 1130\text{K}$  появляется поглощение света на 271 нм, характерное для  $:CF_2$ , который образуется в первичных реакциях (30), (31) и во вторичных реакциях (-29) и (28') (схема 11). Регистрация поглощения света  $:CF_2$  при пиролизе изомеров 2- $C_4F_8$  (рис. 28Б), в которых отсутствуют  $CF_2$ -группы свидетельствует о мономолекулярных согласованных реакциях (30) и (31) экструзии  $:CF_2$  из  $CF_3$ -групп изомеров 2- $C_4F_8$ .

### 6.3.3. Пиролиз перфторбутена-1

Решение обратной кинетической задачи с помощью ММКЭ по экспериментальным результатам пиролиза 1- $C_4F_8$ , которые в автореферате не приводятся из-за их аналогичности с данными для 2- $C_4F_8$ , позволило определить аррениусовские параметры реакции (33, -33) при энтальпии  $\Delta H_{(33, -33)} = -58,3$  ккал моль<sup>-1</sup> (табл. 3). Наблюдаемая изомеризация 1- $C_4F_8$  в 2- $C_4F_8$  по положению двойной связи объяснена присутствием в реагирующей смеси  $:CF_2$  и  $C_3F_6$ , которые участвуют в реакциях (-30) и (-31) внедрения дифторкарбена в C-F связи  $CF_2$ -группы  $C_3F_6$  с образованием изомеров 2- $C_4F_8$  (схема 12).

Схема 12



Определение величин энергетических барьеров реакций внедрения синглетного карбена  $:CF_2$  в C-F связи у C=C-связи  $C_3F_6$  и экструзии  $:CF_2$  из  $CF_3$ -групп у C=C-связи перфторбутенов, а также анализ изменения геометрии промежуточных структур на градиентном пути этих согласованных реакций, позволили оценить МР2/6-31G\* расчетные

значения их аррениусовских параметров (табл. 9), которые удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов (табл. 3).

Таблица 9. Оценка МР2/6-31G\* расчетных значений термодимических и аррениусовских параметров синтеза (\*) и распада (°) гексафторпропилена и перфторбутенов.

Реакция	$\lg(\Delta S^\circ/R)$ (см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	$E_a^\circ$ (0K), ккал/моль	$\lg(A^\circ, c^{-1})$	$E_a^\circ$ (0K), ккал/моль	$\Delta H_f^\circ(0K)$ , ккал/моль	$\lg(\Delta S_f^\circ/R)$ (1000K)
$C_2F_4 + CF_2 = C_3F_6$	10,00(10,1)	19,27(15,6)	(13,22)	90,31(83,6)	71,04	
$C_3F_6 - CF_2 = 1-C_4F_8$	(10,1)	(16,7)	(12,31)	(75,0)	58,3	4,03
$C_3F_6 + CF_2 = trans-C_4F_8$	10,08(10,1)	14,0(16,0)	14,30(13,05)	79,8(82,0)	65,3	4,22
$C_3F_6 + CF_2 = cis-C_4F_8$	9,88(9,9)	14,0(16,0)	14,73(13,03)	80,3(81,8)	65,8	4,85
$C_3F_6 + CF_2 = iso-C_4F_8$	9,83(10,0)	13,7(16,0)	14,70(14,3)	91,5(93,8)	77,8	4,87

Примечание. В скобках приведены значения, полученные при обработке экспериментальных температурных зависимостей выхода продуктов пиролиза перфторолефинов.

Оказалось, что для аррениусовских параметров реакции экструзии :CF<sub>2</sub> из CF<sub>3</sub>-групп C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, изомеров 2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> и 1-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> существует компенсационный эффект, наличие которого объяснено тем, что энергии активации обратной реакции внедрения :CF<sub>2</sub> в C-F связи C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> практически одинаковы (16,0±2 ккал/моль) (табл. 3). Поэтому с ростом энтальпии реакции экструзии пропорционально растет и значение ее энергии активации.

#### 6.1.4. Пиролиз перфторпентана

Прямые экспериментальные данные показали, что при пиролизе C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> (1,5% об. в Kr) тоже образуются синглетные карбены :CF<sub>2</sub> (рис. 29Б), которые появляются в результате экструзии из CF<sub>3</sub>-групп C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> и первичного продукта C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>.

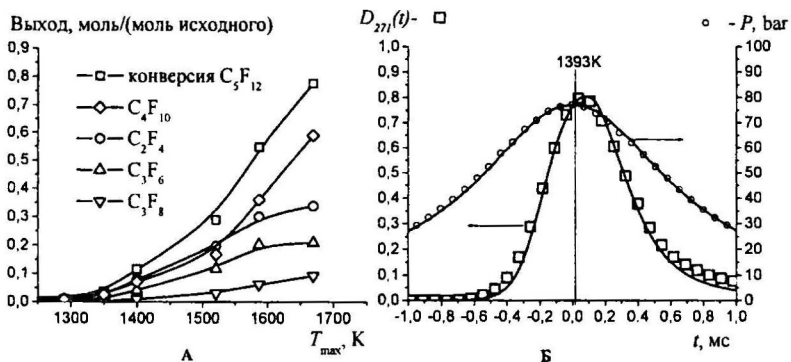
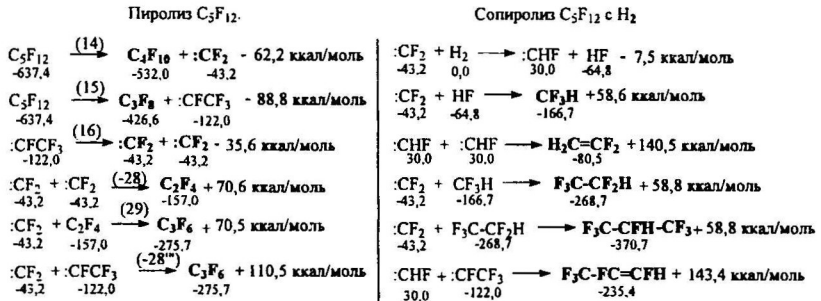


Рис. 29. А – температурные зависимости конверсии и выхода продуктов пиролиза C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> (1.5% об. C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> в Хе) при  $T_{max}=1300-1680$  К; Б – временные зависимости давления и оптической плотности поглощения света на 271 нм при пиролизе этой смеси до  $T_{max}=1393$ К. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 1 и 3.

В результате димеризации  $:CF_2$  образуется  $C_2F_4$ , а при внедрении  $:CF_2$  в  $\sigma$ -C-F связи  $C_2F_4 - C_3F_6$  (схема 13 и рис. 29А). Ввиду несоответствия конверсии  $C_3F_{12}$  с выходом  $C_4F_{10}$  (рис. 29А) существует также параллельная реакция (14) конверсии  $C_3F_{12}$ , в которой образуется  $C_3F_8$  при экструзии синглетного карбена  $:CFCF_3$ . Поглощение света карбеном  $:CFCF_3$  на длине волны 465 нм обнаружено не было, так как он убывает в реакции (16) экструзии из его  $CF_3$ -группы карбена  $:CF_2$  (табл. 1 и схема 13).

Схема 13



жирным шрифтом отмечены зарегистрированные продукты (ГЖХ и УФ)

Таким образом, экспериментально показано, что экструзия синглетных перфторированных карбенов происходит из  $CF_3$ -групп перфторированных олефинов, алканов, а также бирадикалов и трифторметилфторкарбена.

#### 6.4. Реакции внедрения трехатомных карбенов в C-F связь в процессе гомогенного пиролиза трифторхлорэтилена в УАС

Основными продуктами гомогенного высокотемпературного пиролиза  $C_2F_3Cl$  в УАС являются фторхлорзамещенные этилены и пропилены (рис. 30). Температурные зависимости выхода этих продуктов хорошо описываются реакциями (50)-(55) (рис. 30) с их аррениусовскими параметрами, полученными при решении обратной кинетической задачи с помощью ММКЭ (табл. 3).

Также как и при нагреве до предпиролизных температур других исследованных олефинов зарегистрирован спектр поглощения света вибронным состоянием  $C_2F_3Cl^*(240$  и  $628$  нм), которое является предшественником трехатомных карбенов  $:CFC$  и  $:CF_2$  (280 и 271 нм) и находится при предпиролизных температурах в равновесии (49,-49). Эти карбены образуются в запрещенной по симметрии обратимой реакции (50,-50) диссоциации C=C связи  $C_2F_3Cl$  (табл. 3). Образование фторхлорзамещенных этиленов происходит по различным механизмам димеризации  $:CFC$  и  $:CF_2$  в реакциях (-28), (51) и (52) (табл. 3 и рис. 30А). По доказанному выше механизму согласованной реакции (29) внедрения  $:CF_2$  в

C-F связь  $C_2F_4$  образуется  $C_3F_6$ . Другие пропилены образуются по аналогичным реакциям внедрения (53), (54) и (55) (табл. 3 и рис. 30Б).

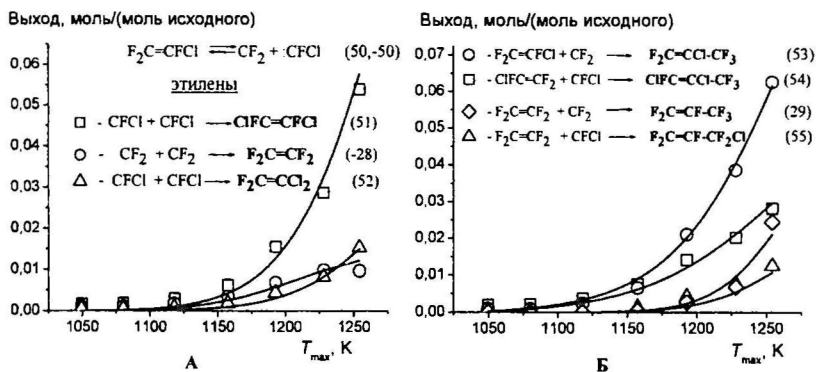


Рис. 30. Температурные зависимости выхода фтор- и хлорзамещенных: А – этиленов, Б – пропиленов – при пиролизе  $C_2F_3Cl$  (3% об.  $C_2F_3Cl$  в Ar),  $T_{max}=1050-1250$  К. Точки – эксперимент, линии – расчет по ММКЭ с параметрами из табл. 3. Жирным шрифтом отмечены стабильные продукты пиролиза, определенные ГЖХ.

Невысокие значения энергии активации этих реакций, не превышающие 12 ккал/моль (табл. 3), подтверждают согласованный механизм синтеза галоидзамещенных пропиленов в реакциях внедрения трехатомных синглетных карбенов в C-F связи исходного трифторхлорэтилена и первичных этиленов.

Таким образом показано, что в образовании побочных продуктов существенную роль играют согласованные реакции димеризации синглетных карбенов, а также реакции внедрения этих карбенов в  $\sigma$ -связи исходных реагентов и первичных продуктов (табл. 1-3).

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- Развито новое направление экспериментальных исследований кинетики и механизма газофазных реакций при повышенных температурах и давлениях, использующее метод кинетической спектроскопии для регистрации нестабильных интермедиатов и вибронных состояний исходных реагентов, образующихся в результате эффекта Яна-Теллера второго порядка.
- Установлено, что механизм гомогенного пиролиза фтор- и хлорзамещенных алканов и олефинов включает согласованные элементарные стадии, запрещенные по симметрии. Определены их аррениусовские параметры. Результаты неэмпирических квантово-химических расчетов хорошо согласуются с этими величинами.

- Впервые обнаружены УФ спектры поглощения света перфторированных 1,4- и 1,3-бирадикалов при пиролизе изомерных им напряженных углеродных и эпоксициклов. Прямыми экспериментами подтверждены теоретические представления об их образовании в первичных актах пиролиза этих циклов.
- Впервые показано, что механизм промышленного процесса высокотемпературного синтеза высших перфторолефинов из низших представляет собой согласованную реакцию внедрения дифторкарбена в С-Ф связи этих олефинов.
- Установлена определяющая роль эффекта Яна-Теллера второго порядка в протекании запрещенных по симметрии реакций, в частности, *цис-транс*-изомеризации галоидзамещенных олефинов.
- Доказано, что первичной стадией пиролиза низших перфторированных алканов и олефинов является реакция экструзии  $\text{CF}_2$  из их  $\text{CF}_3$ -групп.
- Предложены три направления совершенствования технологии пиролитического синтеза  $\text{C}_3\text{F}_6$  из  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

**Основные результаты диссертация изложены в следующих публикациях в журналах, входящих в перечень ВАК:**

1. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А. «Кинетика реакций циклодимеризации тетрафторэтилена и термического распада октафторциклобутана» // *Кинетика и катализ*, 1985, 26(1), 7-14.
2. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А. «Кинетика и механизм пиролиза гексафторпропилена» // *Кинетика и катализ*, 1989, 30(1), 21-30.
3. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А. «Кинетика образования и разложения перфторбутенов в условиях газофазного пиролиза низших перфторолефинов» // *Кинетика и катализ*, 1989, 30(2), 449-453.
4. Буравцев Н.Н. «Экспериментальное и математическое моделирование химических процессов в условиях импульсного сжатия газов поршнем» // Дисс. канд. хим. наук, М.: ИХХС АН СССР, 1989, 181с.
5. Купцова Т.С., Буравцев Н.Н., Черняк Н.Я., Шапиро Е.А., Колбановский Ю.А., Нефедов О.М. «Термическая изомеризация 3,3-диметилциклопропена в условиях адиабатического сжатия» // *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1989, (9), 2008-2010.
6. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Григорьев А.С., Зейдман А.О., Маркелов М.Ю., Садогурский М.Н., Трегер Ю.А. «Дегидрохлорирование хлоралканов в строго гомогенных условиях. 1. Кинетика высокотемпературного распада 1,2-дихлорэтана при адиабатическом сжатии» // *Хим. физика*, 1992, 11(2), 210-217.

7. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Григорьев А.С., Зейдман А.О., Маркелов М.Ю., Садогурский М.Н., Трегер Ю.А. «Дегидрохлорирование хлоралканов в строго гомогенных условиях. 2. Влияние малых добавок кислорода на кинетику высокотемпературного распада 1,2-дихлорэтана» // *Хим. физика*, 1992, 11(2), 218-226.
8. Buravtsev N.N., German L.S., Grigor'ev A.S., Kolbanovskii Yu.A., Ovsyannikov A.A., Volkonskii A.Yu. «Trifluoromethylfluorocarbene formation and reactions  $C_2F_5SiF_3$  pulsed adiabatic compression pyrolysis» // *Mendeleev Commun.*, 1993, 3(4), 133-134.
9. Buravtsev N.N., Kolbanovskii Yu.A., Ovsyannikov A.A. «1,2-Biradicals as intermediates in the cyclodimerization of tetrafluoroethylene» // *Mendeleev Commun.*, 1994, 4(2), 48-50.
10. Buravtsev N.N., Kolbanovskii Yu.A., Ovsyannikov A.A. «Biradical intermediates in tetrafluoroethylene dissociation and difluorocarbene recombination» // *Mendeleev Commun.*, 1994, 4(5), 190-191.
11. Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, А.А. Овсянников. Новые данные о механизме термических превращений перфторолефинов. Бирадикальные интермедиаты. *Журн. орган. химии*, 1994, 30(12), 1802-1809.
12. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А., Овсянников А.А. «Интермедиаты и начальные стадии пиролиза этанов  $CF_3CH_2F$ ,  $CHF_2CHF_2$  и  $CF_3CH_2Cl$ » // *ДАН*, 1994, 339(5), 616-620.
13. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Овсянников А.А. «Спектральные характеристики 1,2-бирадикалов изомерных перфторолефинам  $C_2-C_4$ » // *Изв. РАН, Сер. хим.*, 1995, (10), 2048-2050.
14. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Овсянников А.А. «Новый метод определения тепловых эффектов термических газофазных реакций образования интермедиатов» // *Изв. РАН, Сер. хим.*, 1996, (1), 64-67.
15. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Рекомбинация синглетных карбенов. Генерация бирадикалоидов» // *ДАН*, 1997, 357(6), 775-778.
16. Билера И.В., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Определение тепловых эффектов термических газофазных обратимых реакций образования двух интермедиатов с перекрывающимися спектрами» // *Изв. РАН, Сер. хим.*, 1998, (1), 28-34.
17. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Выделение (экструзия) дифторкарбена из бирадикалов и бирадикалоидов и механизм синтеза гексафторпропилена» // *ДАН*, 1998, 358(1), 57-61.
18. Buravtsev N.N., Kolbanovskii Yu.A. «Intermediates of thermal transformations of perfluoro-organic compounds. New spectral data and reactions» // *J. Fluor. Chem.*, 1999, 96(1), 35-42.

19. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Механизм синтеза гексафторпропилена при газофазном пиролизе тетрафторэтилена» // *Журн. приклад. химии*, **2002**, *75(4)*, 612-619.
20. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Тetraфторэтилен. Спектроскопия и пороговый квантовый эффект» // *ДАН*, **2002**, *386(4)*, 506-510.
21. Колбановский Ю.А., Борисов Ю.А., Гарретт Б.Ц., Буравцев Н.Н., Билера И.В. «Кинетические, спектральные и квантово-химические превращения перфторолефинов» // *Журн. Росс. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева*, **2003**, *67(2)*, 3-12.
22. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Особенности термических газофазных реакций в системе 3С и 6F. Новые спектральные, кинетические и квантово-химические данные» // *ДАН*, **2003**, *388(6)*, 764-768.
23. Колбановский Ю.А., Борисов Ю.А., Гарретт Б.Ц., Буравцев Н.Н., Билера И.В. «О взаимосвязи энthalпии образования карбенов при разрыве двойной связи фторолефинов и электронной плотности на  $\pi$ -связи. *Ab initio* исследование» // *ДАН*, **2003**, *392(1)*, 72-76.
24. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. «Роль эффекта Реннера-Теллера в первичных стадиях термических превращений ацетилена» // *Хим. физика*, **2007**, *26(3)*, 11-16.

#### Тезисы докладов на конференциях

1. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Герман Л.С., Григорьев А.С., Чепик С.Д. Механизм газофазного термического образования перфторизобутилена. 6-я Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений, Новосибирск, 1990, Тез. докл., С. 206.
2. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Купцова Т.С., Нефедов О.М. Кинетика газофазного распада окиси гексафторпропилена в условиях адиабатического сжатия. 6-я Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений, Новосибирск, 1990, Тез. докл., С. 127.
3. Буравцев Н.Н., Волконский А.В., Герман Л.С., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А., Овсянников А.А. Образование и превращение трифторметилфторкарбена при пиролизе  $C_2F_5SiF_3$  в условиях импульсного адиабатического сжатия. 5-ая Конференция по химии карбенов, Москва, 16-18 сентября 1992, Тез. докл., С. 130.
4. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Григорьев А.С. Кинетика образования перфторизобутилена при пиролизе тетрафторэтилена. Карбеновые стадии. 5-ая Конференция по химии карбенов, Москва, 16-18 сентября 1992, Тез. докл., С. 149.
5. Буравцев Н.Н., Сошинский А.К., Колбановский Ю.А. Кинетический расчет схемы карбенового механизма образования первичных продуктов пиролиза

- трифторхлорэтилена. 5-ая Конференция по химии карбенов, Москва, 16-18 сентября 1992, Тез. докл., С. 150.
6. Buravtsev N.N., Kolbanovsky Yu.A., Ovsyanikov A.A. New data about mechanism of perfluoroolefines thermal conversions. Diradical intermediates. The International conference "Chemistry, technology and applications of fluorocompounds", St. Petersburg, May 30 – June 3 1994, Abstracts, P.183.
  7. Buravtsev N.N., Grigor'ev A.S., Kolbanovsky Yu.A., Ovsyanikov A.A. Thermal and thermal-oxidative stability of ozone safety freons. The International conference "Chemistry, technology and applications of fluorocompounds", St. Petersburg, May 30 –June 3 1994, Abstracts, P. 154.
  8. Buravtsev N.N., Grigor'ev A.S., Kolbanovsky Yu.A., Ovsyanikov A.A. Chromatographic and spectral methods in study of freons thermal stability and formation of the perfluoro-iso-butene. The International symposium "Chromatography and mass spectroscopy in analysis of environment objects", St. Petersburg, October 3-7, 1994, Abstracts, P. 49.
  9. Buravtsev N.N., Kolbanovsky Yu.A. Intermediates of the perfluoroorganic compounds thermal conversions. New spectral data and reactions. The 2<sup>nd</sup> international conference "Chemistry, technology and applications of fluorocompounds", St. Petersburg, September 23-26, 1997, Abstracts, P. I.3-1.
  10. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Элементарные реакции перфторинтермедиатов: карбенов, бирадикалов, 1,2-бирадикалоидов в газовой фазе. V Всероссийская конференция «Физика и химия элементарных химических процессов», Черноголовка, 1997, Сборник тезисов, С. 46-49.
  11. Buravtsev N.N., Gusel'nikov L.E., Volkova V.V., Buravtseva E.N., Petrakov S.A. 1,4- и 1,2-Diradicals in thermal reactions of [2+2] cycloreversion and [2+2] cycloaddition. Detection in gas-phase, thermocamical kinetics. IV Internaional conference «Chemistry of Carbenes and paternal intermediates», St. Petersburg, May 28-30, 1998, Abstracts, P. 64d.
  12. Kolbanovsky Yu.A., Buravtsev N.N. Interconversions of diradicals and carbenes by perfluoroorganic compounds. IV Internaional conference «Chemistry of Carbenes and paternal intermediates», St. Petersburg, May 28-30, 1998, Abstracts, P. 42p.
  13. Buravtsev N.N., Volkova V.V., Buravtseva E.N., Gusel'nikov L.E. Kinetic UV-VIS spectroscopic study of the intermediates of silacyclobutanes gas-phase 2+2 cycloreversion. International Conference "Reaction Mechanisms and Organic Intermediates", St. Petersburg, June 11-14 2001, Book of Abstracts, 52-P, P. 90.
  14. Buravtsev N.N., Kolbanovskii Yu.A. Mechanism for synthesis of the hexafluoropropene under tetrafluoroethylene gas-phase pyrolysis. International Conference "Chemistry,

- Technology and Applications of Fluorocompounds" (CTAF'2001). St. Petersburg, June 6-9 2001, Abstracts, P. 11.
15. Борисов Ю.А., Билера И.В., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Физические основы термических реакций олефинов. 5-я Казахстанско-Российская международная научно-практическая конференция "Математическое моделирование научно-технологических и экологических проблем в нефтегазодобывающей промышленности", Алма-Ата, 8 - 9 октября 2005, Тез. докл., Т. 1, С. 29-34.
  16. Борисов Ю.А., Билера И.В., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Роль эффектов Яна-Теллера и Реннера-Теллера в термических превращениях олефинов и ацетилена. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007, Тез. докл., Т.4, С. 314.
  17. Буравцев Н.Н., Билера И.В., Колбановский Ю.А. Метод кинетической спектроскопии для исследования газофазных реакций при высоких температурах и давлениях. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007, Тез. докл., Т. 3, С. 13.
  18. Буравцев Н.Н., Борисов Ю.А., Билера И.В., Колбановский Ю.А. Экспериментальное и теоретическое исследование эффекта Яна-Теллера второго порядка при растяжении и скручивании С=C связи тетрафторэтилена. XX Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 15- 26 сентября 2008, Тез. докл., С. 27.
  19. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Роль эффекта Реннера-Теллера в первичных стадиях термических превращений ацетилена. XX Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 15- 26 сентября 2008, Тез. докл., С. 105.
  20. Буравцев Н.Н. Роль перициклических реакций в механизме газофазных высокотемпературных превращений трифторхлорэтилена. XX Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 15- 26 сентября 2008, Тез. докл., С. 115.
  21. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Роль эффекта Реннера-Теллера в первичных стадиях термических превращений ацетилена. Научная конференция ИХХС РАН, посвященная 75-летию Института, Москва, 6-8 апреля 2009, Программа и тез. докл., С. 87.
  22. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Кинетика и бирадикальный механизм пиролиза перфторметилциклопропана. Научная конференция ИХХС РАН, посвященная 75-летию Института, Москва, 6-8 апреля 2009, Программа и тезисы докладов, С. 89.
  23. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Роль эффектов Яна-Теллера в механизме термической *цис-транс* изомеризации 2-С<sub>4</sub>F<sub>4</sub>. Научная

- конференция ИНХС РАН, посвященная 75-летию Института, Москва, 6-8 апреля 2009, Программа и тез. докл., С. 90.
24. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Экструзия карбена :CF<sub>2</sub> из CF<sub>3</sub>-групп перфторолефинов. алканов и бирадикалов. Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 75-летию Института, Москва, 6-8 апреля 2009, Программа и тезисы докладов, С. 91.
  25. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Борисов Ю.А. Бирадикалы и карбены в механизме пиролиза фторхлорзамещенных олефинов и алканов. Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 75-летию Института, Москва, 6-8 апреля 2009, Программа и тез. докл., С. 92.
  26. Билера И.В., Борисов Ю.А., Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Роль эффектов Яна-Теллера и Реннера-Теллера в кинетике и механизме реакций непредельных углеводородов и их фторпроизводных. В кн.: «Современные проблемы химической и радиационной физики» (под ред. Ассовского И.Г., Берлина А.А., Манелиса Г.Б., Мержанова А.Г.), М: Черноголовка, 2009, С. 11-14.
  27. Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский. Эффекты Яна-Теллера второго порядка при термической *цис-транс* изомеризации 2-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>. В кн.: «Современные проблемы химической и радиационной физики» (под ред. Ассовского И.Г., Берлина А.А., Манелиса Г.Б., Мержанова А.Г.). М: Черноголовка, 2009, С. 15-16.
  28. Buravtsev N.N., Kolbanovsky Yu.A. Determination of enthalpies for the starting stages formation of gas-phase pyrolysis intermediates. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009), Kazan, Russian Federation, June 29 -3 July, 2009, Abstracts, Vol.1, P. 167.
  29. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Кинетика и механизм термических превращений трифторхлорэтилена. Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», посвященная 110-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова, Москва, 28 сентября-2 октября 2009, Тез. докл., С. 78.
  30. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Кинетика и механизм термических превращений фторсодержащих этиленов. Всероссийская конференция «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», посвященная 110-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова, Москва, 28 сентября - 2 октября 2009, Тез. докл., С. 26.
  31. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А. Кинетика и механизмы пиролиза метоксиперфторпропилена и метоксиперфторбутена-2. Всероссийская конференция по органической химии, Москва, 25-30 октября 2009, Сб. тез. докл., С. 114.

**Подписано в печать: 08.09.2010**

**Заказ № 4079 Тираж - 100 экз.**

**Печать трафаретная.**

**Типография «11-й ФОРМАТ»**

**ИНН 7726330900**

**115230, Москва, Варшавское ш., 36**

**(499) 788-78-56**

**[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)**

